

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Claire MÉTAYER

Diplômée en Pharmacie

Licenciée ès Sciences

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

LES SELS DE DITHIOLE- 1,2 YLIUM DIVERSEMENT SUBSTITUES
COMME INTERMEDIAIRES DE SYNTHÈSE (PYRAZOLES,
ENAMINODITHIOLETHIONES, ENAMINOTHIOCETONES...). ANALYSE DES
DERIVES EN R.M.N. ET EN SPECTROMETRIE DE MASSE

Soutenue le 20 septembre 1974 devant la Commission d'examen :

MM. N. LOZAC'H, }
H. QUINIOU, } Présidents
Y. GRAFF, }
G. DUGUAY, } Examineurs

E.P. LOSSOUARN, Invité d'honneur

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Claire MÉTAYER

Diplômée en Pharmacie
Licenciée ès Sciences

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

LES SELS DE DITHIOLE-1,2 YLIUM DIVERSEMENT SUBSTITUES
COMME INTERMEDIAIRES DE SYNTHÈSE (PYRAZOLES,
ENAMINODITHIOLETHIONES, ENAMINOTHIOKETONES...). ANALYSE DES
DERIVES EN R.M.N. ET EN SPECTROMETRIE DE MASSE

Soutenue le 20 septembre 1974 devant la Commission d'examen :

MM. N. LOZAC'H, }
H. QUINIOU, } Présidents
Y. GRAFF, }
G. DUGUAY, } Examineurs

E.P. LOSSOUARN, Invité d'honneur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches et pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé.

Je prie Monsieur le Professeur N. LOZAC'H, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de CAEN, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu présider le Jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur Y. GRAFF et à Monsieur G. DUGUAY, Docteur ès-Sciences, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail. Je remercie tout particulièrement Monsieur G. DUGUAY pour les conseils dont il m'a fait bénéficier et pour sa précieuse contribution à l'interprétation des spectres.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur le Professeur E.P. LOSSOUARN pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en me laissant toute liberté dans l'organisation de mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs BOURRIGAUD et FERRE pour leur précieux concours.

Qu'il me soit permis de mentionner ici Mademoiselle RACINEUX pour sa collaboration.

A Monsieur le Professeur H. QUINIOU

A Monsieur G. DUGUAY

A mes Parents

TABLE DES MATIERES =====

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
<i>ACTION DE LA PHENYLHYDRAZINE SUR LES HYDROGENOSULFATES D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM et LES PERCHLORATES DE DI- ARYL-3,5 DITHIOLE-1,2 YLIUM : ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES, ARYL-5 PHENYL-1 PYRAZOLES et DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRA- ZOLES</i>	4
I - Aryl-3 phényl-1 pyrazoles, aryl-5 phényl-1 pyrazoles et diaryl-3,5 phényl-1 pyrazoles .	6
II - Preuves chimiques de structure des pyra- zoles	11
III - Identification des pyrazoles à partir de leur spectres de RMN	16
IV - Conclusions	27
Partie expérimentale	30
CHAPITRE II :	
INTRODUCTION	44
PREMIERE PARTIE : <i>DEMETHYLATION, HYDROLYSE et SULFHYDRO- LYSE DE CATIONS (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM</i>	48
I - Perchlorates de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	50
II - (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3	53
III - (Méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) étha- nals	54

IV - Méthylthio-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalènes ..	55
Partie expérimentale	58
DEUXIEME PARTIE : <i>SYNTHESE DE (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5</i>	
<i>DITHIOLE-1,2 THIONES-3 . PREPARATION et METHYLATION DE</i>	
<i>METHYLTHIO-2 DITHIA-1,6a S^{IV} AZA-6 PENTALENES SUBSTITUES</i>	
<i>A L'AZOTE</i>	69
I - (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3	70
II - Action d'amines primaires et secondaires sur les perchlorates de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	71
III - Perchlorates de N-alkyl (ou aryl) [bis(méthyl- thio)-2,2 vinyl]-5 isothiazolium	75
Partie expérimentale	80

CHAPITRE III :

<i>SYNTHESE et SULFHYDROLYSE DE CATIONS (N-ACETYL N-ARYL)-3</i>	
<i>ALKYL-4 (N',N'-DIMETHYLAMINO-2' VINYL)-5 DITHIOLE-1,2</i>	
<i>IMINIUM-3</i>	92
I - Perchlorates de (N-acétyl N-aryl)-3 alkyl-4 (N',N'-diméthylamino-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	93
II - Action de l'hydrogénosulfure de sodium sur les perchlorates de (N-acétyl N-aryl)-3 alkyl-4 (N',N'-diméthylamino-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	95
III - Action de l'anhydride acétique sur les sels de N-aryl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 ...	97
Partie expérimentale	99

CHAPITRE IV :

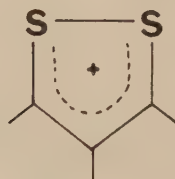
<i>ARYLAMINO-4 BUTENE-3 THIONES-2 . AMINO-4 et ARYLAMINO-4</i>	
<i>PENTENE-3 THIONES-2</i>	106
I - Synthèse des arylamino-4 butène-3 thiones-2 et des arylamino-4 pentène-3 thiones-2	107

II - Spectres de RMN	108
III - Spectres de Masse	109
IV - Action de l'ammoniac sur l'anilino-4 pentène-3 thione-2 : amino-4 pentène-3 thione-2	113
Partie expérimentale	117
CHAPITRE V :	
<i>SYNTHESE D'ARYL-1 ARYLAMINO-5 PENTADIENE-1,4 THIONES-3 .</i>	
<i>INTERPRETATION DU SPECTRE DE RMN DE LA p-ANISYL-1 p-TOLUIDI-</i> <i>NO-5 PENTADIENE-1,4 THIONE-3 A L'AIDE DE DEUTERIATIONS</i>	
I - Synthèse des aryl-1 arylamino-5 pentadiène-1,4 thiones-3	125
II - Action de l'oxyde de benzonitrile sur la p-ani- sidino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 thione-3 ...	127
III - Spectres de RMN	128
Partie expérimentale	129
CONCLUSION	135
BIBLIOGRAPHIE	147
INDEX	152
	158

INTRODUCTION

=====

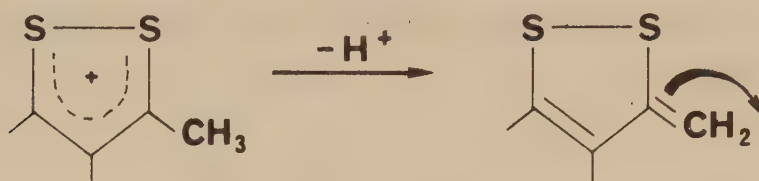
Les chapitres I, II, III et V de notre travail sont axés sur des réactions effectuées à partir de sels de dithiole-1,2 ylium :



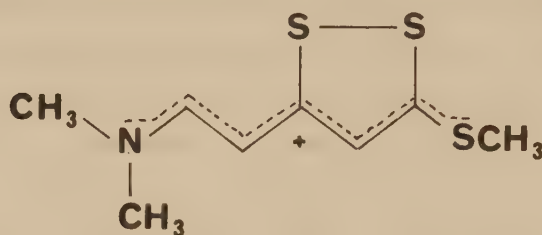
Les propriétés de ces sels sont extrêmement intéressantes. Très réactifs, les cations dithiole-1,2 ylium permettent d'accéder à un grand nombre de structures variées parfois difficilement accessibles par d'autres voies. Pratiquement, tous les composés susceptibles de donner des carbanions ou possédant un doublet d'électrons libres entrent en réaction avec ces sels. PRINZBACH et FUTTERER (1) ont consacré un exposé de 113 pages à ces sels dans le volume 7 "Advances in Heterocyclic Chemistry" par KATRITZKY et BOULTON paru en 1966. Antérieurement à notre travail ou parallèlement, la contribution du laboratoire a porté sur l'obtention de vinylogues de thioamides, d'acyl-3 dithiopyrones, de trithiapentalènes... En plus de leur intérêt comme intermédiaires de synthèse, les cations dithiolylium constituent des modèles intéressants propres à l'étude comparative de leurs groupements substituants. Au laboratoire, T.N' GUESSAN a effectué des calculs de réactivité sur ces modèles. La confrontation des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques devrait être du plus grand intérêt.

En ce qui nous concerne au chapitre I, nous avons opposé la phénylhydrazine aux sels de dithiolylium diversement substitués par des groupements aromatiques. Le cation dithiolylium joue donc ici le rôle de réactif électrophile.

Lorsque le cation est substitué en position 3 (ou 5) par un groupement méthyle (chapitre II), la déprotonation par une base appropriée en fait un réactif nucléophile :

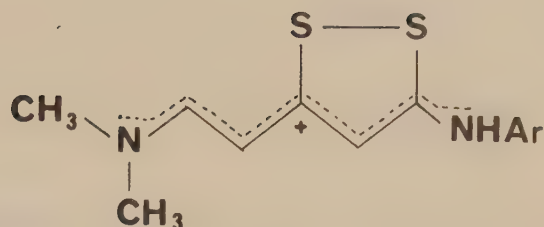


Nous avons ainsi condensé la diméthylthioformamide (vraisemblablement S-acétylée) sur l'espèce nucléophile aboutissant à de nouveaux sels de dithiolylium :

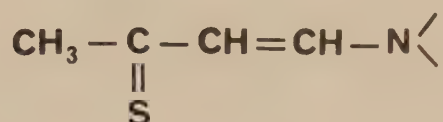


Le cation ambident ci-dessus a été soumis à l'action de nucléophiles divers : amines primaires et secondaires, eau, anion sulfhydryle. L'attaque se porte tantôt sur le soufre de **SCH₃**, le carbone de **CHN(CH₃)₂** ou le carbone de **CSCH₃**.

Le chapitre III de notre travail décrit quelques propriétés du cation comportant un groupement amine aromatique au lieu du substituant méthylthio précédent :

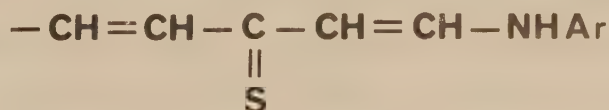


Au chapitre IV, nous envisageons la préparation de vinylogues de thioamides N-substitués thioacétylés



à partir de sels de méthyl-3 dithiolylium. La déprotonation du substituant méthyle en méthylène évoquée précédemment s'est opposée au déroulement attendu de la réaction. Finalement, les vinylogues de thioamides escomptés ont été obtenus à partir des homologues oxygénés. Le pentasulfure de phosphore assure la conversion à condition d'opérer à température ambiante : on évite ainsi la cyclisation éventuelle du vinylogue de thioamide en sel de dithiolylium. La substitution de l'ammoniac au groupe-ment arylamine a ensuite été tentée.

L'intérêt des vinylogues de thioamides comme intermédiaires de synthèse étant apparu en cours de travail, nous avons contribué (chapitre V) à la synthèse de nouvelles molécules en mettant au point la préparation d'une série d'arylamino-5 pentadiène-1,4 thiones-3 :



L'aspect analytique (spectrométrie de masse et spectrométrie de RMN) a été particulièrement développé dans le premier et les deux derniers chapitres.

CHAPITRE I

=====

*ACTION DE LA PHENYLHYDRAZINE SUR LES
HYDROGENOSULFATES D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM ET LES PERCHLORATES
DE DIARYL-3,5 DITHIOLE-1,2 YLIUM : ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES,
ARYL-5 PHENYL-1 PYRAZOLES ET DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES.*

*

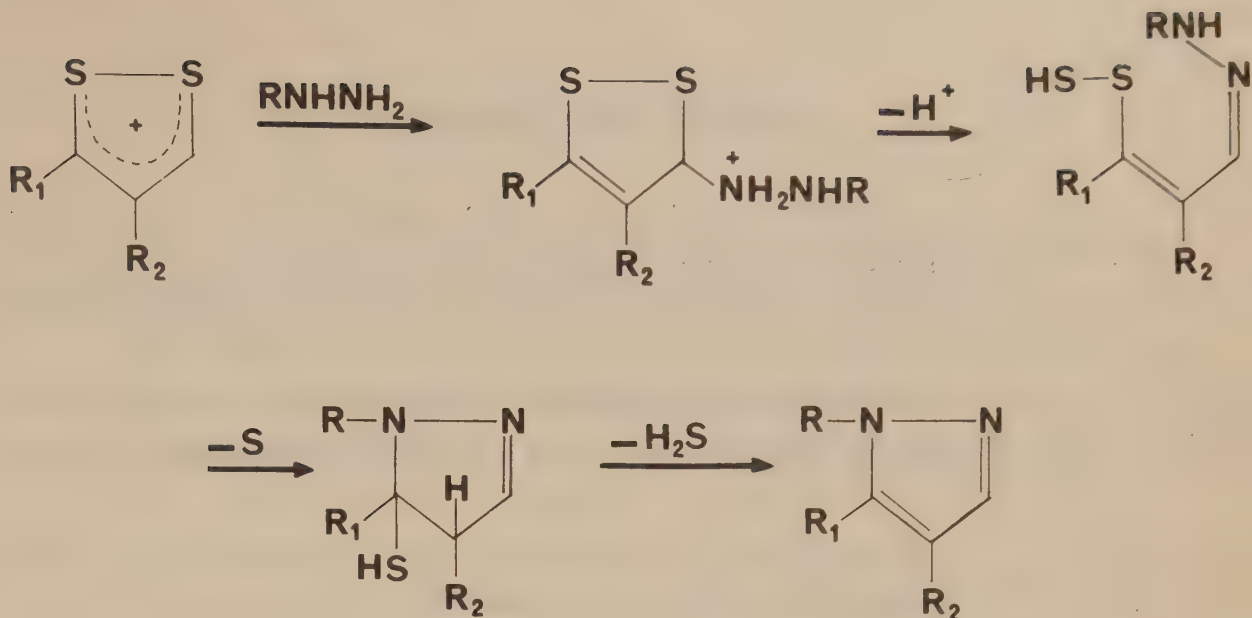
*

*

En 1961, KLINSGBERG (2) a obtenu des pyrazoles par réaction d'hydrazines substituées ou non sur des sels de dithiole-1,2 ylium.

Les pyrazoles décrits ne posaient pas de problème d'isomérisie, l'auteur ayant utilisé des réactifs (R ou $R_1 = H$) conduisant à un composé unique.

En 1964, FUTTERER (3) signale la préparation du triphényl-1,4, pyrazole à partir du sel de diphényl-3,4 dithiole-1,2 ylium.



Dans un article paru en 1966 (1), PRINZBACH et FUTTERER écrivent : "Cette synthèse de pyrazoles qui bénéficie, sans nul doute, de la stabilité thermodynamique des produits finaux, donne d'excellents rendements. Son domaine d'application est pourtant limité par le fait que la réaction des sels de dithiole-1,2 ylium dissymétriquement substitués en position 3 avec des hydrazines substituées conduit à des mélanges d'isomères qui ne peuvent être séparés que difficilement. On peut toutefois obtenir un pyrazole unique disubstitué en 4 et 5 à partir d'un sel disubstitué en 3 et 4 et d'une hydrazine substituée".

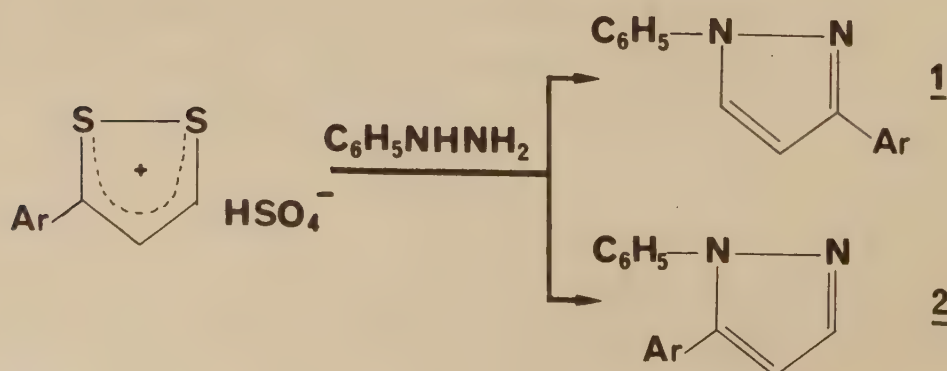
En 1966, OLOFSON et ses collaborateurs (4) obtiennent un mélange de diphényl-1,3 pyrazole (25 %) et de diphényl-1,5 pyrazole (75 %) par réaction de la phénylhydrazine sur l'hydrogénosulfate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium : les auteurs ont identifié ces composés en CPV par comparaison de leurs temps de rétention à ceux de pyrazoles de structure sûre préparés par ailleurs.

Nous nous sommes proposée :

- de vérifier si l'action de la phénylhydrazine sur les sels de dithiole-1,2 ylium dissymétriquement substitués en positions 3 et 5 conduisait dans chaque cas à un couple de pyrazoles isomères;
- d'éprouver les difficultés de séparation et de purification annoncées, avec un objectif préparatif : isoler effectivement les composés;
- d'identifier les pyrazoles isolés en reproduisant au besoin pour plus de certitude des pyrazoles décrits;
- d'enregistrer les spectres de RMN des pyrazoles obtenus, la confrontation des spectres devant normalement permettre d'élucider quelques structures sur lesquelles la bibliographie est indécise.

I - ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES, ARYL-5 PHENYL-1 PYRAZOLES
et DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES OBTENUS PAR
ACTION DE LA PHENYLHYDRAZINE SUR LES SELS DE
DITHIOLE-1,2 YLIUM.

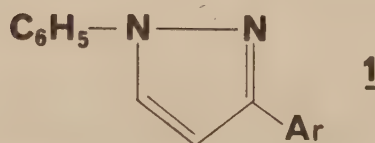
1 - Aryl-3 phényl-1 pyrazoles et aryl-5 phényl-1 pyrazoles.



La phénylhydrazine réagit sur l'hydrogénosulfate d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium en solution éthanolique. Les produits de la réaction sont chromatographiés sur alumine. On isole toujours deux pyrazoles. L'un, 1, obtenu en tête de chromatographie cristallise assez facilement. L'autre pyrazole, 2, isolé des fractions de queue, peu abondant, cristallise difficilement et n'a parfois été obtenu qu'à l'état liquide.

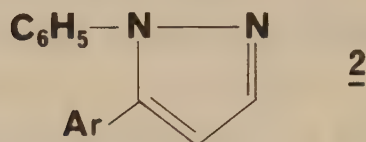
Les composés, 1, sont des aryl-3 phényl-1 pyrazoles (tableau I). Les composés, 2, sont des aryl-5 phényl-1 pyrazoles (tableau II).

TABLEAU I - Aryl-3 phényl-1 pyrazoles.



	Ar	F° C	Rdt %	Réf. et remarques
<u>1a</u>	phényle	85- 86,5	12	(5 à 15)
<u>1b</u>	p-bromophényle	126-128	8	(16)
<u>1c</u>	p-chlorophényle	120-122	20	(16, 17)
<u>1d</u>	p-tolyle	94- 95	16,5	(18, 21)
<u>1e</u>	p-anisyle	103-104	24	

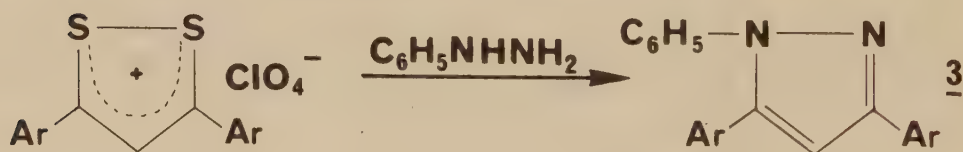
TABLEAU II - Aryl-5 phényl-1 pyrazoles.



	Ar	F° C	Réf.
<u>2a</u>	phényle	55	(11, 19, 20)
<u>2b</u>	p-bromophényle	100-105	
<u>2c</u>	p-chlorophényle	67-69	
<u>2e</u>	p-anisyle	liquide	
			(21)

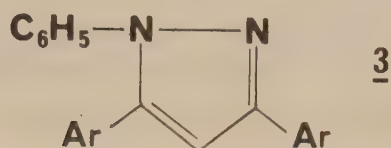
2 - Diaryl-3,5 phényl-1 pyrazoles symétriquement substitués dans les positions 3 et 5.

Afin de recueillir des renseignements en RMN, nous avons d'abord fait réagir la phénylhydrazine sur des perchlorates symétriquement substitués par des radicaux arylés :



Les résultats sont relatés au tableau III.

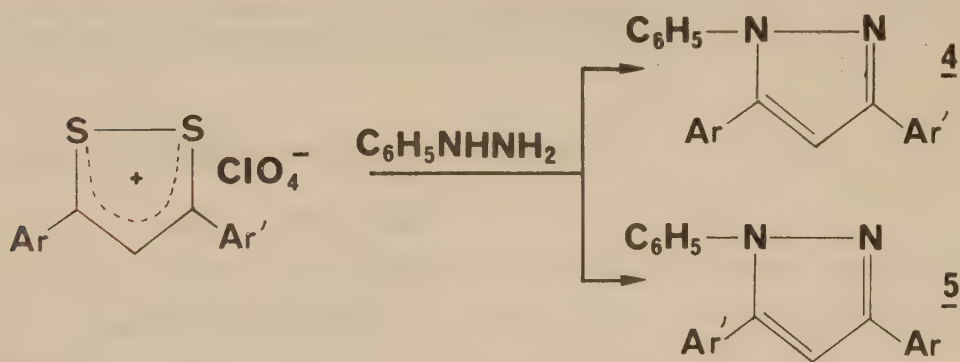
TABLEAU III - *Diaryl-3,5 phényl-1 pyrazoles.*



	Ar	F° C	Rdt %	Réf.
<u>3a</u>	phényle	139-141	60	(12, 22 à 32)
<u>3b</u>	p-chlorophényle	138-140	39	
<u>3c</u>	p-anisyle	159-160	65	(33)

3 - *Diaryl-3,5 phényl-1 pyrazoles dissymétriquement substitués dans les positions 3 et 5.*

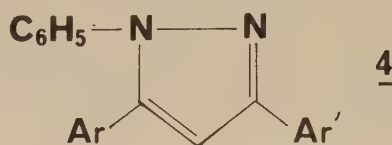
Par action de la phénylhydrazine sur les perchlorates de dithiole-1,2 ylium dissymétriquement substitués dans les positions 3 et 5 par des radicaux arylés, nous isolons deux pyrazoles isomères :



Les pyrazoles 4 (tableau IV), élués en tête de chromatographie, nettement prépondérants, cristallisent facilement.

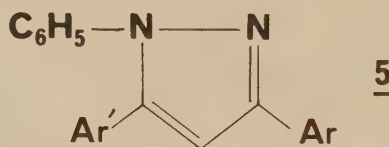
Les pyrazoles 5 (tableau V), élués en queue de chromatographie, recueillis à l'état de traces, cristallisent difficilement. Les pyrazoles 5 ont tous été identifiés par comparaison de leurs spectres de RMN à ceux d'échantillons obtenus selon une méthode décrite.

TABLEAU IV - *Diaryl-3,5 phényl-1 pyrazoles.*



	Ar	Ar'	F° C	Rdt %	Réf.
<u>4a</u>	phényle	p-chlorophényle	143-145	14	(23, 34)
<u>4b</u>	phényle	p-anisyle	140-142	17	
<u>4c</u>	thiényle-2'	phényle	108-110	45	
<u>4d</u>	thiényle-2'	p-chlorophényle	134-136	25	

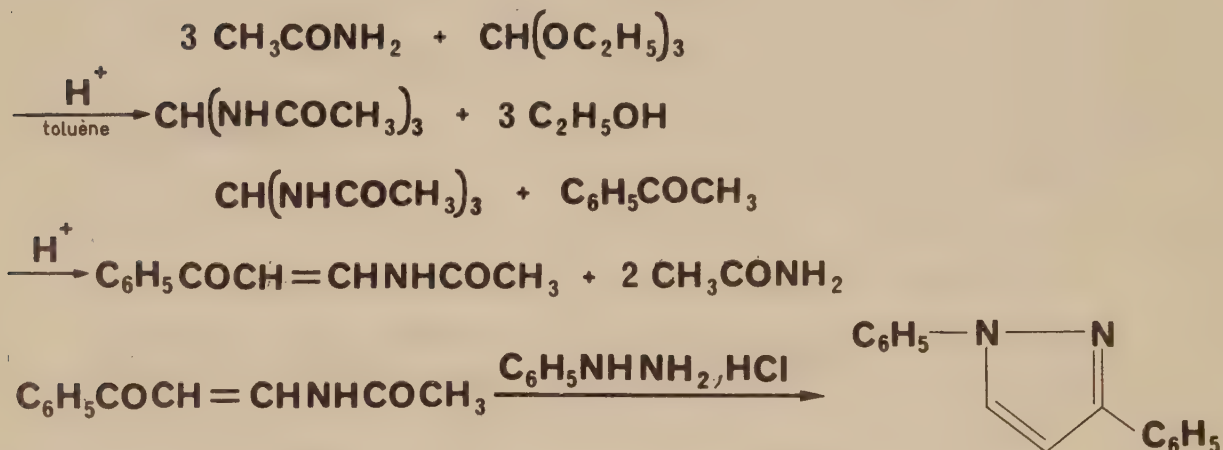
TABLEAU V - *Diaryl-3,5 phényl-1 pyrazoles.*



	Ar'	Ar	F° C	Réf.
<u>5a</u>	p-chlorophényle	phényle	113-115	(23)
<u>5b</u>	p-anisyle	phényle	77-79	
<u>5c</u>	phényle	thiényle-2'	108-111	
<u>5d</u>	p-chlorophényle	thiényle-2'	107-110	

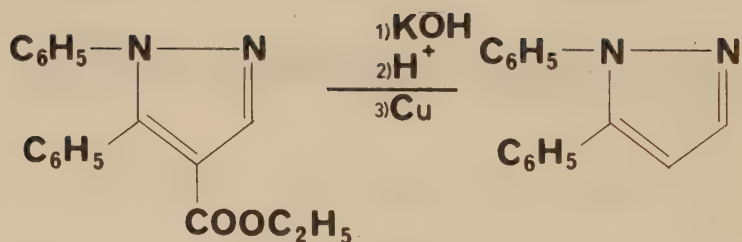
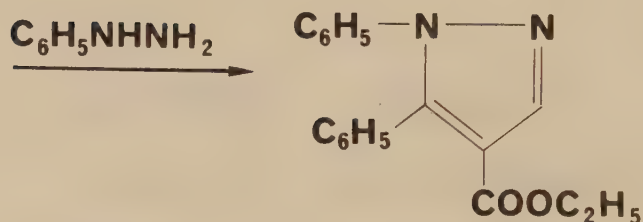
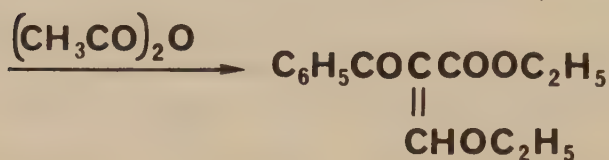
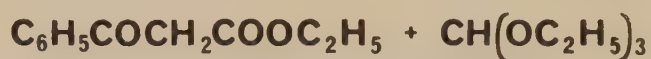
II - PREUVES CHIMIQUES de STRUCTURE des PYRAZOLES.

1 - Le diphényl-1,3 pyrazole 1a décrit a été reproduit selon BREDERECK (5) : le triacétamidométhane obtenu à partir d'acétamide et d'ortho-formiate d'éthyle est condensé sur l'acétophénone; l'acétamido-3 phényl-1 propène-2 one-1 résultante réagit ensuite sur le chlorhydrate de phénylhydrazine conduisant au diphényl-1,3 pyrazole attendu :



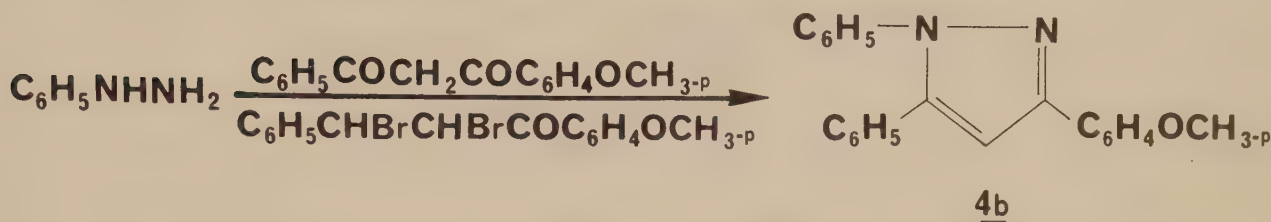
Les spectres IR et RMN de ce dernier composé sont identiques à ceux d'un échantillon obtenu à partir de l'hydrogénosulfate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium.

2 - Le diphényl-1,5 pyrazole 2a a été obtenu selon PANIZZI (19) : le benzoyl-2 éthoxy-3 propène-2 oate d'éthyle fourni par condensation de l'orthoformiate d'éthyle sur le benzoylacétate d'éthyle dans l'anhydride acétique réagit sur la phénylhydrazine en solution dans l'acide acétique; l'éthoxycarbonyl-4 diphényl-1,5 pyrazole obtenu est saponifié puis décarboxylé conduisant au diphényl-1,5 pyrazole.

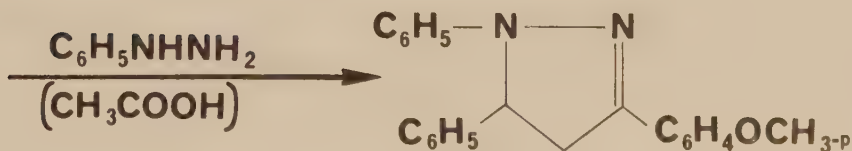


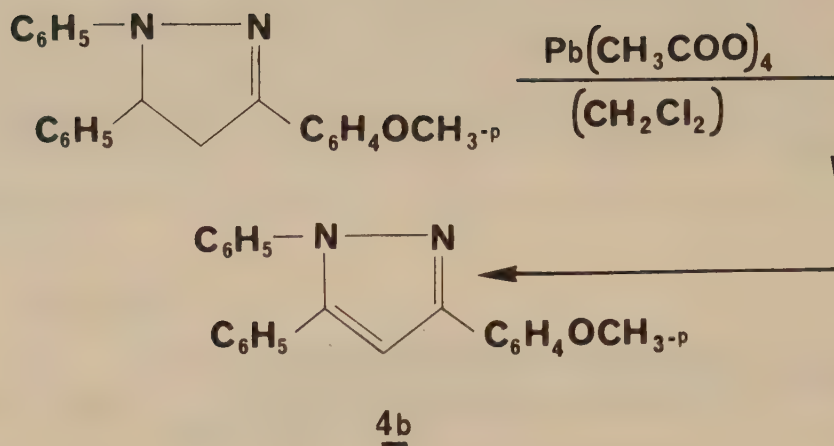
Les spectres IR et de RMN de ce composé sont identiques à ceux d'un échantillon obtenu à partir de l'hydrogénosulfate d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.

3 - Le p-anisyl-3 diphényl-1,5 pyrazole 4b avait été décrit par GARG (35). Obtenu par action de la phénylhydrazine sur la p-anisyl-1 phényl-3 propanedione-1,3, l'auteur en confirmait la structure en opposant la phénylhydrazine à la p-anisyl-1 dibromo-2,3 phényl-3 propanone-1.



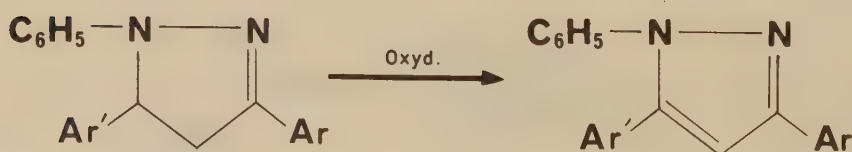
Nous avons donc, dans un premier temps, reproduit la manipulation de vérification de structure décrite par GARG. L'auteur indiquait 134°C comme point de fusion du pyrazole; or nous trouvons 140-142°C pour un composé identique au pyrazole **4b** que nous nous proposons d'identifier. Aussi pour plus de certitude avons-nous opéré une synthèse supplémentaire du p-anisyl-3 diphényl-1,5 pyrazole en nous inspirant d'une méthode décrite dans la bibliographie à propos d'autres pyrazoles (23); la p-anisyl-1 phényl-3 propène-2 one-1 réagissant sur la phénylhydrazine en milieu acétique, conduit à la diphényl-1,5 p-anisyl-3 Δ²-pyrazoline; cette pyrazoline est ensuite oxydée en p-anisyl-3 diphényl-1,5 pyrazole par le tétracétate de plomb en milieu dichlorométhane.





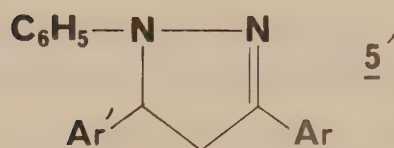
Finalement le pyrazole 4b est identique (point de fusion, spectres IR et de RMN) aux deux échantillons de vérification obtenus ci-dessus.

4 - Afin d'identifier les pyrazoles 5 (tableau V) nous avons préparé des échantillons de vérification de structure par la méthode que l'on vient de mentionner : oxydation de Δ^2 -pyrazolines par le tétracétate de plomb :



Les $\Delta 2$ -pyrazolines 4b' et 5' intermédiaires sont rassemblées dans le tableau VI.

TABLEAU VI
Diaryl-3,5 phényl-1 $\Delta 2$ -pyrazolines.



	Ar'	Ar	F° C	Rdt %	Réf.
<u>4b'</u>	phényle	p-anisyle	142-143	47	(36)
<u>5a'</u>	p-chlorophényle	phényle	129-130	60	(37)
<u>5b'</u>	p-anisyle	phényle	125-128	90	(38)
<u>5c'</u>	phényle	thiényl-2'	132-135	50	(39,40)
<u>5d'</u>	p-chlorophényle	thiényl-2'	156-159	55	(41)

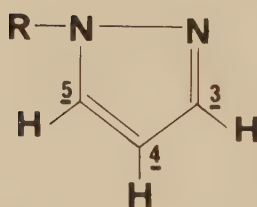
III - IDENTIFICATION des PYRAZOLES A PARTIR DE LEURS SPECTRES de RMN.

Nous avons confirmé, comme on vient de voir, la structure de quelques pyrazoles au moyen de recoupements chimiques. La structure des autres pyrazoles se déduit assez facilement de leurs spectres de RMN par référence aux spectres de pyrazoles plus simples de structure certaine et par comparaison. On constate en effet une excellente cohérence interne entre les spectres étudiés.

Couplages entre protons liés au cycle pyrazolique.

Les déplacements chimiques des hydrogènes directement liés au cycle pyrazolique substitué à l'azote se classent de la façon suivante :

$$\delta H_4 < \delta H_3 < \delta H_5$$



Le signal de H_4 apparaît aux champs les plus forts : le moindre déplacement chimique de H_4 est généralement attribué à la plus haute densité électronique de cette position.

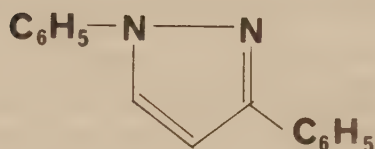
Nous avons relevé pour les pyrazoles étudiés les couplages suivants :

$$2,4 < J_{4,5} < 2,8 \quad \text{et} \quad 1,4 < J_{3,4} < 1,8$$

Dans le cas d'une monosubstitution du phényl-1 pyrazole, les couplages des protons directement liés au cycle pyrazolique fournissent donc un premier moyen simple d'identification. Cette possibilité a déjà été signalée notamment par ELGUERO et JACQUIER (42).

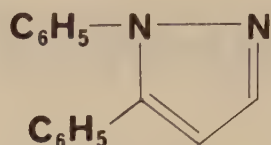
Déplacements des protons des substituants arylés.

Dans le diphényl-1,3 pyrazole



les cycles benzénique et pyrazolique tendent à la coplanéité. Dans ce cas, il est connu que les effets longue distance du courant de cycle et les interactions *ortho* notamment entre les protons benzéniques et les hydrogènes en 4 ou 5 du cycle pyrazolique rendent les protons de chaque groupement phényle magnétiquement différents. En particulier les protons *ortho* sont déblindés. On observe deux multiplets ($7 \text{ à } 8 \cdot 10^{-6}$) séparés correspondant respectivement aux signaux des protons *méta-para* d'une part et *ortho* d'autre part. En raison des recouvrements des multiplets d'intensité 3 d'une part et d'intensité 2 d'autre part, il ne nous a pas été possible d'individualiser les signaux.

Lorsque les positions 1 et 5 sont toutes deux occupées



les écarts à la planéité des cycles des substituants et du pyrazole deviennent importants. Ceci a été confirmé récemment par J.P. RIOUX, C. CLEMENT, R. JACQUIER, G. TARRAGO et J. ELGUERO (43) en déterminant la conformation de phényl-1 pyrazoles par Diffusion Rayleigh Dépolarisée. Ces auteurs ont montré que si l'angle entre le cycle benzénique et le cycle pyrazolique n'est que de 11° dans le phényl-1 pyrazole, cet angle atteint 37° dans le diméthyl-3,5 phényl-1 pyrazole.

L'inhibition stérique de résonance limitant les interactions se traduit pour les signaux phényle par des singulets. Une difficulté importante subsiste néanmoins : les attributions des signaux. TENSMEYER (44) note à ce sujet : "le singulet de résonance du phényle a le même déplacement chimique qu'il soit attaché à un atome de carbone ou à un atome d'azote du cycle." L'auteur cite les chiffres suivants : phényl-1 (position 5 occupée par un substituant alkyle) :

$$7,41 \pm 0,02.10^{-6}$$

phényl-5 (position 1 occupée) :

$$7,44 \pm 0,03.10^{-6}$$

De l'ensemble des spectres enregistrés nous avons déduit des renseignements qui permettent d'identifier facilement la position 3 ou 5 occupée par un groupement $p\text{-XC}_6\text{H}_4$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{O}$) et thiényl-2' sur un phényl-1 pyrazole mono ou disubstitué.

a) Un groupement p-bromophényle en position 3 se manifeste en première approximation sous forme de deux doublets : la position du centre de symétrie de l'ensemble apparaît vers $7,6.10^{-6}$; la position du centre de symétrie des signaux du même groupement en position 5 est située vers $7,2.10^{-6}$.

b) Pour le p-chlorophényle, les positions moyennes des centres de symétrie sont aussi respectivement à $7,6.10^{-6}$ et $7,2.10^{-6}$.

c) Pour le groupement p-anisyle, on note $7,3-7,4.10^{-6}$ et $6,9-7,0.10^{-6}$.

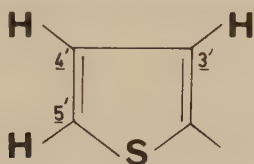
En résumé, le glissement vers les champs forts des centres de symétrie des systèmes de deux doublets est de l'ordre de $0,40.10^{-6}$ pour un groupement $p-XC_6H_4$ passant de la position 3 à la position 5.

Nous avons déjà signalé que l'empêchement à la conjugaison pour un noyau benzénique se traduisait par un tassement des signaux correspondants (45). Ainsi, si un groupement p-anisyle en position 3 montre un écart $\delta H_{ortho} - \delta H_{méta} = 0,8 \text{ à } 0,9.10^{-6}$ environ, cet écart est réduit à $0,3-0,4.10^{-6}$ pour un p-anisyle en position 5.

Le tassement des signaux des protons d'un groupement $p-XC_6H_4$ est moins significatif lorsque X est fortement attracteur d'électrons ($X = Cl, Br \dots$). Dans ce cas la non équivalence magnétique des protons *ortho* et *para* est atténuée, le cycle pyrazolique et l'halogène faisant intervenir des effets de déblindage analogues. Ce phénomène a déjà été signalé notamment à propos du p-nitrophényl-1 pyrazole (46). Nous avons néanmoins noté un phénomène analogue à celui du p-anisyle avec le substituant p-chlorophényle. L'écart $\delta H_{ortho} - \delta H_{méta}$ est de l'ordre de $0,45.10^{-6}$ pour le substituant en position 3.

Lorsque le p-chlorophényle est en position 5 il se manifeste en première approximation soit par un système de deux doublets beaucoup plus rapprochés soit le plus souvent par un quasi singulet.

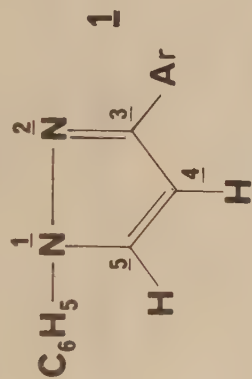
Relativement au groupement thiényle-2' on peut faire les remarques suivantes. Lorsque ce groupement substitue le pyrazole en 3 l'effet *ortho* se manifeste normalement :



le signal de $H_{3'}$ est le signal thiophénique le plus déplacé vers les champs faibles ($7,3 \cdot 10^{-6}$ environ). Lorsque le groupement thiényle-2' substitue le pyrazole en position 5, le signal de $H_{3'}$ est le signal thiophénique le plus déplacé vers les champs forts ($6,8$ à $6,85 \cdot 10^{-6}$).

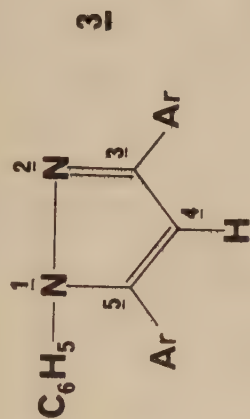
Nous donnons ci-après (TABLEAUX de VII à XII) le détail des spectres de RMN des pyrazoles et des pyrazolines préparés. Dans le spectre de la pyrazoline, relativement au pyrazole correspondant, on peut noter que les déplacements chimiques du substituant en position 5 sont très voisins dans les deux composés. Par contre les signaux des substituants dans les positions 1 et 3 des pyrazolines sont déplacés de 16 à 21 Hz vers les champs forts par rapport aux pyrazoles correspondants.

TABLEAU VII - SPECTRES de RMN DES ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES.



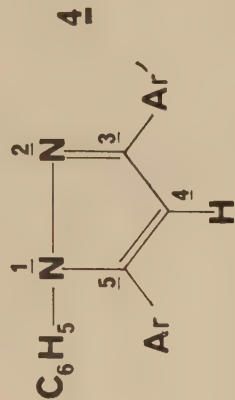
<u>1</u>	<u>Ar</u> ₃	<u>H</u> ₄	<u>H</u> ₅	<u>Ar</u> ₃	
<u>1a</u>		6,63 (d) J = 2,4 Hz	7,80 (d) J = 2,4 Hz	6,98 à 7,60 (m) d'intensité approximative 6 ce multiplet pourrait correspondre aux 3 H <u>c</u> + <u>d</u> + <u>e</u> et 3 H <u>c'</u> + <u>d'</u> + <u>e'</u> 7,60 à 8,08 (m) d'intensité 4, ce multiplet pourrait correspondre aux 2 H <u>b</u> + <u>f</u> et 2 H <u>b'</u> + <u>f'</u>	
<u>1b</u>		6,71 (d) J = 2,6 Hz	7,91 (d) J = 2,6 Hz	7,53 (d) et 7,75 (d) 4 H ΣJ = 9 Hz	7,18 à 7,65 (m) 3 H <u>c</u> + <u>d</u> + <u>e</u> 7,65 à 7,96 (m) 2 H <u>b</u> + <u>f</u>
<u>1c</u>		6,66 (d) J = 2,7 Hz	7,86 (d) J = 2,7 Hz	7,36 (d) et 7,79 (d) 4 H ΣJ = 8,2 Hz	7,18 à 7,61 (m) 3 H <u>c</u> + <u>d</u> + <u>e</u> 7,61 à 7,98 (m) 2 H <u>b</u> + <u>f</u>
<u>1d</u>		6,63 (d) J = 2,5 Hz	7,80 (d) J = 2,5 Hz	2,33 (s) 3 H de -CH ₃ Incertitude dans la partie aromatique	
<u>1e</u>		6,61 (d) J = 2,8 Hz	7,82 (d) J = 2,8 Hz	6,90 (d) et 7,73 (d) 4 H ΣJ = 8,8 Hz 3,76 (s) 3 H de -OCH ₃	6,75 à 7,43 (m) 3 H <u>c</u> + <u>d</u> + <u>e</u> 7,43 à 7,91 (m) 2 H <u>b</u> + <u>f</u>

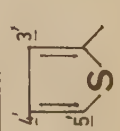
TABLEAU IX - SPECTRES de RMN DES DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES.



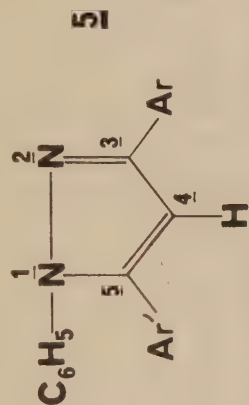
$\underline{3}$	$\underline{Ar_3}$ et $\underline{Ar_5}$	$\underline{H_4}$		$\underline{Ar_3}$	$\underline{Ar_5}$
$\underline{3a}$		6,81 (s)	7,31 (s) 5 H	7,34 à 7,55 (m) 3 H méta et para 7,73 à 8,08 2 H ortho	7,34 (s) 5 H
$\underline{3b}$		6,71 (s)	7,31 (s) 5 H	7,34 (d) et 7,81 (d) $\Sigma J = 8,6$ Hz	7,11 (d) et 7,30 (d) 4 H $\Sigma J = 9,6$ Hz
$\underline{3c}$		6,67 (s)	7,32 (s) 5 H	6,94 (d) et 7,84 (d) $\Sigma J = 8,6$ Hz 3,81 (s) 3 H de $-OCH_3$	6,81 (d) et 7,18 (d) 4 H $\Sigma J = 8,6$ Hz 3,76 (s) 3 H de $-OCH_3$

TABLEAU X - SPECTRES de RMN DES DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES .



<u>4</u>	Ar_5 et Ar'_3	H_4		Ar'_3	Ar_5
<u>4a</u>	$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_p$	6,78 (s)	7,34 (s) 5 H	7,39 (d) et 7,85 (d) 4 H $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	7,30 (s) 5 H
<u>4b</u>	$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_{3-p}$	6,73 (s)	7,31 (s) 5 H	6,95 (d) et 7,86 (d) 4 H $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	7,28 (s) 5 H
<u>4c</u>	 $\text{Ar} =$ $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$	6,72 (s)	7,42 (s) 5 H	7,21 à 7,38 (m) 3 H méta et para 7,38 à 8,10 (m) 2 H en ortho	6,85 (q) $\text{H } \underline{3'}$ $\cdot \text{J } 3'-4' = 3,8 \text{ Hz}$ 6,96 (q) $\text{H } \underline{4'}$ $\text{J } 3'-5' = 1,5 \text{ Hz}$ 7,27 (q) $\text{H } \underline{5'}$ $\text{J } 4'-5' = 5 \text{ Hz}$
<u>4d</u>	 $\text{Ar} =$ $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_p$	6,79 (s)	7,38 (s) 5 H	7,34 (d) et 7,81 (d) 4 H $\Sigma J = 8,6 \text{ Hz}$	6,79 (q) $\text{H } \underline{3'}$ $\text{J } 3'-4' = 3,6 \text{ Hz}$ 6,91 (q) $\text{H } \underline{4'}$ $\text{J } 3'-5' = 1,4 \text{ Hz}$ 7,28 (q) $\text{H } \underline{5'}$ $\text{J } 4'-5' = 5 \text{ Hz}$

TABEAU XI - SPECTRES de RMN DES DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES.



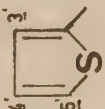
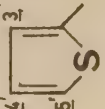
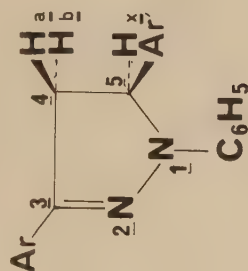
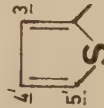
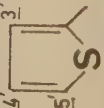
<u>5</u>	Ar_3 et Ar'_5	H_4		Ar'_5	Ar_3
<u>5a</u>	$Ar = C_6H_5$ $Ar' = C_6H_4Cl.p$	6,79 (s)	7,34 (s) 5 H	7,24 (quasi s) 4 H	7,16 à 7,66 (m) 3 H méta et para 7,75 à 8,10 (m) 2 H ortho
<u>5b</u>	$Ar = C_6H_5$ $Ar' = C_6H_4OCH_{3.p}$	6,70 (s)	7,31 (s) 5 H	6,78 (d) et 7,14 (d) $\Sigma J = 8,8$ Hz 4 H 3,69 (s) - OCH_3	7,20 à 7,57 (m) 3 H méta et para 7,81 à 8,07 (m) 2 H en ortho
<u>5c</u>	$Ar = $  $Ar' = C_6H_5$	6,57 (s)	7,21 (s) 5 H	7,16 (s) 5 H	6,93 (q) $H_{4'}$ J $3'-4' = 3,4$ Hz 7,13 (q) $H_{5'}$ J $4'-5' = 5,2$ Hz 7,29 (q) $H_{3'}$ J $3'-5' = 1,3$ Hz
<u>5d</u>	$Ar = $  $Ar' = C_6H_4Cl.p$	6,56 (s)	7,23 (s) 5 H	7,13 (s) 4 H	6,96 (q) $H_{4'}$ J $3'-4' = 3,4$ Hz 7,15 (q) $H_{5'}$ J $4'-5' = 5,15$ Hz 7,31 (q) $H_{3'}$ J $3'-5' = 1,3$ Hz

TABLEAU XII - SPECTRES de RMN DES DIARYL-3,5 PHENYL-1 Δ 2-PYRAZOLINES.

(Interprétés d'après HASSNER et MICHELSON (54) ; système ABX)

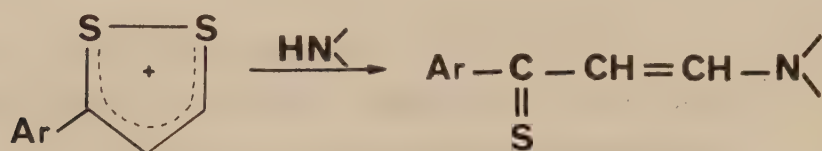


	Ar ₃ et Ar' ₅	H _a	H _b	H _x		Ar' ₅	Ar ₃
<u>4b'</u>	Ar = C ₆ H ₄ OCH _{3-p} Ar' = C ₆ H ₅	2,96 (q) Jab = 17 Hz Jax = 7,5 Hz	3,76 (q) Jab = 17 Hz Jax = 12 Hz	5,12 (q) Jax = 7,5 Hz Jbx = 12 Hz	7,03 (s) 5 H	7,23 (s) 5 H	6,77 (d) et 7,61 (d) 4 H J = 9 Hz 3,73 (s) -OCH ₃
<u>5a'</u>	Ar = C ₆ H ₅ Ar' = C ₆ H ₄ Cl _p	2,96 (q) Jab = 17 Hz Jax = 7,6 Hz	3,73 (q) Jab = 17 Hz Jbx = 12 Hz	5,12 (q) Jax = 7,6 Hz Jbx = 12 Hz	7 (s) 5 H	7,17 (s) 4 H	6,94 à 7,41 (m) 3 H méta et para 7,41 à 7,75 (m) 2 H ortho
<u>5b'</u>	Ar = C ₆ H ₅ Ar' = C ₆ H ₄ OCH _{3-p}	2,98 (q) Jab = 17 Hz Jax = 7,6 Hz	3,71 (q) Jab = 17 Hz Jbx = 12 Hz	5,13 (q) Jax = 7,6 Hz Jbx = 12 Hz	7,04 (s) 5 H	6,79 (d) et 7,14 (d) ΣJ = 9 Hz 3,66 (s) -OCH ₃	7,03 à 7,53 (m) 3 H méta et para 7,53 à 7,83 (m) 2 H ortho
<u>5c'</u>	Ar =  Ar' = C ₆ H ₅	3,00 (q) Jab = 16,8 Hz Jax = 7,5 Hz	3,72 (q) Jab = 16,8 Hz Jbx = 11,9 Hz	5,14 (q) Jax = 7,5 Hz Jbx = 11,9 Hz	6,99 (s) 5 H	7,19 (s) 5 H	6,88 (q) H en position 4' J 3'-4' = 3,5 Hz J 4'-5' = 5,2 Hz 7,06 (q) H en position 5' J 3'-5' = 1,5 Hz J 4'-5' = 5,2 Hz
<u>5d'</u>	Ar =  Ar' = C ₆ H ₄ Cl _p	3,00 (q)	3,77 (q)	5,16 (q)	6,96 (s)	7,18 (s) 4 H	

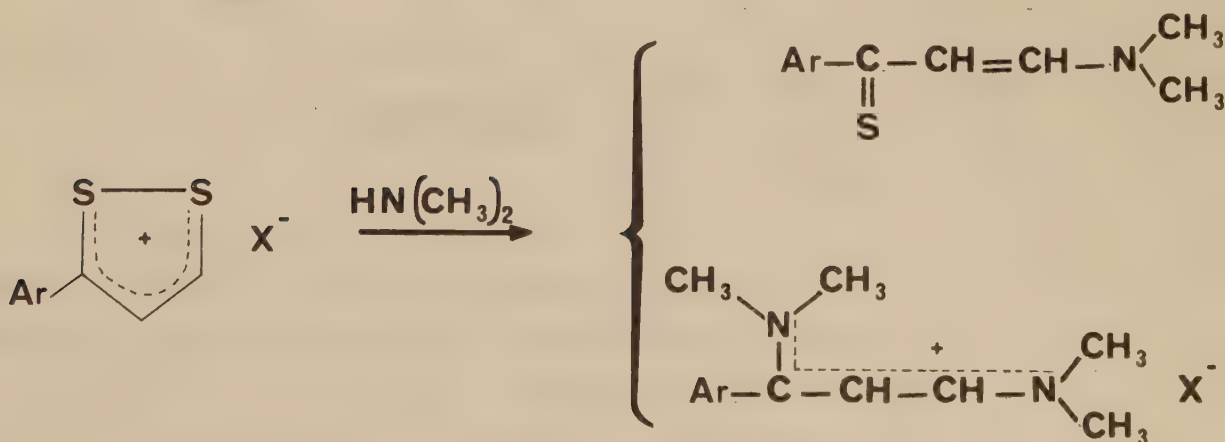
IV - CONCLUSIONS

Les réactions connues des sels d'aryl-3 dithiolylium avec les composés nucléophiles fournissent des produits correspondant, le plus souvent, à une attaque en position 5 non substituée du cycle dithiolylium par le réactif nucléophile.

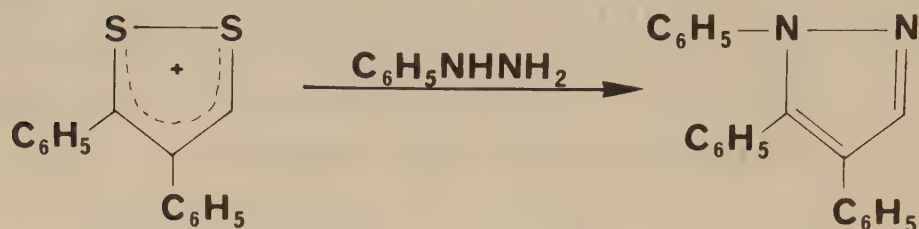
Ainsi dans le cas des amines (47 à 49):



signalons toutefois que la diméthylamine réagissant sur les sels d'aryl-3 dithiolylium, fournit à côté du vinylogue de thioamide un sel d'(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium : l'attaque nucléophile en position 3 a été invoquée (50) pour justifier la formation du sel en quantité notable :

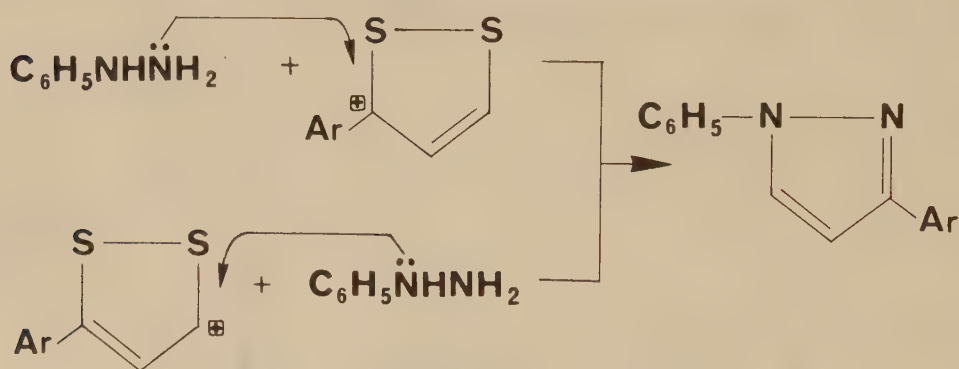


Le triphényl-1,4,5 pyrazole isolé par FUTTERER a aussi été décrit comme résultant de l'attaque du carbone 5 du cation diphényl-3,4 dithiole-1,2 ylium par le groupement NH_2 de la phénylhydrazine :



Les diaryl-1,5 pyrazoles que nous avons isolés, en petites quantités, correspondent donc aux composés normalement attendus (attaque en position 5 du cation dithiolylium).

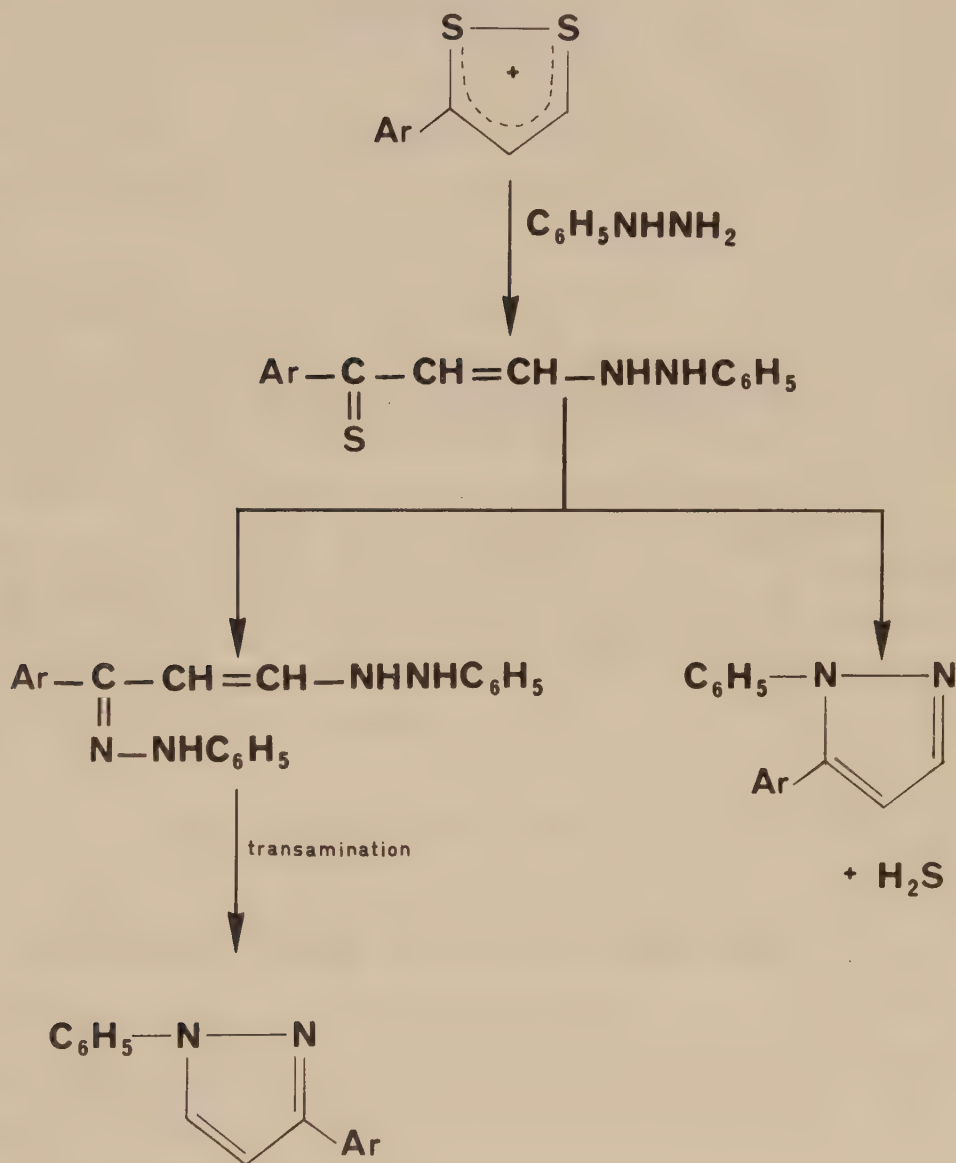
On peut naturellement expliquer la formation des composés prépondérants, les diaryl-1,3 pyrazoles, soit par l'attaque du groupement NH_2 de la phénylhydrazine sur le carbone 3 substitué, soit par l'attaque du groupement NH sur le carbone 5 :



La délocalisation du doublet de l'azote lié au noyau benzénique sur ce noyau amoindrit la nucléophilicité du groupement NH (51,52) : l'attaque par le groupement NH_2 est plus vraisemblable que l'attaque par le groupement NH lorsque le milieu réactionnel n'est pas fortement alcalin.

Il a été montré au laboratoire (49,53) que les vinylogues de

thioamides comportant l'enchaînement $-\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$ subissent aisément des réactions de transamination et que le groupement $\text{>C}=\text{S}$ manifeste des propriétés thiocétoniques (49,55). On peut donc aussi envisager comme une possibilité la séquence suivante :



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60-A (solvant : deutériochloroforme ; référence interne : tétraméthylsilane). Pour les systèmes AA' BB' dans les cas où $J/\Delta\nu \geq 0,3$, les valeurs des déplacements chimiques sont corrigées. Dans les autres cas, les valeurs de $\Delta\nu$ étant très supérieures aux valeurs de J, les systèmes AA' BB' ont été interprétés comme des systèmes A_2X_2 . Les spectres UV ont été enregistrés sur des échantillons dissous dans l'éthanol à 95° sur un appareil Beckmann DK 2 A.

SELS de DITHIOLE-1,2 YLIUM.

Hydrogénosulfates d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.

Les hydrogénosulfates d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium ont été préparés selon KLINGSBERG (2) : oxydation par l'acide peracétique d'aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 en solution acétique.

- A une solution de 4 g d'aryl-5 dithiole-1,2 thione-3 dans 200 cm³ d'acétone sont ajoutés 15 g d'acide peracétique par petites quantités. Le mélange est refroidi dans la glace. Après adjonction

de la totalité de l'acide, le mélange est retiré de la glace et agité magnétiquement pendant une demi-heure. Les cristaux formés par refroidissement sont essorés, lavés à l'acétone et recristallisés dans une solution hydroéthanolique.

Hydrogénosulfate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium $F^{\circ} = 209-210^{\circ}\text{C}$.
Hydrogénosulfate de p-anisyl-3 dithiole-1,2 ylium..... $F^{\circ} = 240^{\circ}\text{C}$.
Hydrogénosulfate de p-bromophényl-3 dithiole-1,2 ylium ... $F^{\circ} = 229-230^{\circ}\text{C}$.
Hydrogénosulfate de p-chlorophényl-3 dithiole-1,2 ylium .. $F^{\circ} = 221-222^{\circ}\text{C}$.
Hydrogénosulfate de p-tolyl-3 dithiole-1,2 ylium..... $F^{\circ} = 229^{\circ}\text{C}$.

Perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium.

Les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium ont été obtenus selon les indications de DUGUAY (45) : traitement par le pentasulfure de phosphore de la β -dicétone en solution dans le sulfure de carbone, puis action de l'acide perchlorique en solution acétique sur le produit de sulfuration.

- 2 g de β -dicétone et 4 g de pentasulfure de phosphore en solution dans 50 cm³ de sulfure de carbone sont chauffés sous reflux et agitation pendant deux heures. Le sulfure de carbone est chassé par distillation sous vide. Le résidu est additionné de 100 cm³ d'acide acétique et de 5 cm³ d'acide perchlorique et porté au bain-marie pendant quinze minutes. La suspension résultante est filtrée et le filtrat dilué à l'eau. Les cristaux formés sont essorés et recristallisés dans l'acide acétique.

Perchlorate de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium $F^{\circ} = 258-259^{\circ}\text{C}$.
 Perchlorate de di p-anisyl-3,5 dithiole-1,2 ylium ... $F^{\circ} = 285-287^{\circ}\text{C}$.
 Perchlorate de di p-chlorophényl-3,5 dithiole-1,2
 ylium $F^{\circ} = 270-275^{\circ}\text{C}$.
 Perchlorate de phényl-3 thiényl-2':5 dithiole-1,2
 ylium $F^{\circ} = 243-245^{\circ}\text{C}$.
 Perchlorate de p-anisyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium $F^{\circ} = 195-197^{\circ}\text{C}$.
 Perchlorate de p-chlorophényl-3 phényl-5 dithiole-1,2
 ylium $F^{\circ} = 224-228^{\circ}\text{C}$.
 Perchlorate de p-chlorophényl-3 thiényl-2':5 di-
 thiole-1,2 ylium $F^{\circ} = 247-249^{\circ}\text{C}$.

ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES,1,

et

ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES,2.

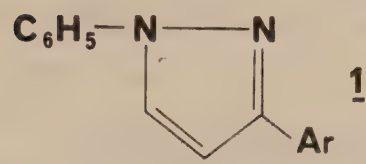
- 1 g d'hydrogénosulfate d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium en suspension dans 60 cm³ d'éthanol et 6 cm³ de phénylhydrazine sont chauffés sous agitation et reflux pendant une demi-heure. Après réaction, le mélange est dilué par de l'eau. Les cristaux formés sont essorés puis dissous dans le benzène. La solution benzénique est chromatographiée sur de l'alumine désactivée par 5 % d'eau. L'élution par l'éther de pétrole, puis par un mélange éther de pétrole-benzène, donne les résultats suivants :

Première fraction : soufre ;

Seconde fraction : aryl-3 phényl-1 pyrazole cristallisant facilement ;

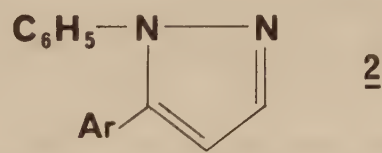
Troisième fraction : aryl-5 phényl-1 pyrazole sous forme d'huile cristallisant difficilement.

ARYL-3 PHENYL-1 PYRAZOLES,1.



	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>1a</u>	C ₆ H ₅	85-86,5	12	C ₁₅ H ₁₂ N ₂	Calc. % : C 81,95 H 5,70 N 12,90		
					Tr. 81,79 5,49 12,72		
<u>1b</u>	p-BrC ₆ H ₄	126-128	8	C ₁₅ H ₁₁ BrN ₂	Calc. % : C 60,22 H 3,71 N 9,36		
					Tr. 60,10 3,87 9,28		
<u>1c</u>	p-ClC ₆ H ₄	118-120	20	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂	Calc. % : C 70,73 H 4,35 N 11,00		
					Tr. 70,57 4,43 10,95		
<u>1d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	94-95	16,5	C ₁₆ H ₁₄ N ₂	Calc. % : C 82,01 H 6,02 N 11,95		
					Tr. 82,03 6,23 11,60		
<u>1e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	103-104	24	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	Calc. % : C 68,94 H 5,79 N 16,08		
					Tr. 68,87 5,93 15,61		

ARYL-5 PHENYL-1 PYRAZOLES,2.



<u>2a</u>	diphényl-1,5 pyrazole	F° = 55° C
<u>2b</u>	p-bromophényl-5 phényl-1 pyrazole	F° = 100-105° C
<u>2c</u>	p-chlorophényl-5 phényl-1 pyrazole	F° = 67-69° C
<u>2e</u>	p-anisyl-5 phényl-1 pyrazole	huile

DIPHENYL-1,3 PYRAZOLE 1a (échantillon de contrôle)

Préparation du triacétamidométhane :

Après dissolution à chaud de 30 g d'acétamide dans 350 cm³ de toluène puis addition de quelques gouttes d'acide sulfurique et de 25 cm³ d'orthoformiate d'éthyle, le mélange est maintenu une demi-heure à ébullition. On recueille après refroidissement 25 g de triacétamido-méthane.

Préparation de l'acétamido-3 phényl-1 propène-2 one-1 :

On chauffe pendant une heure et demie 9 g de triacétamido-méthane, 6 g d'acétophénone et quelques gouttes d'acide sulfurique. L'acétamido-3 phényl-1 propène-2 one-1 résultante est purifiée par distillation sous vide puis cristallisation dans l'éthanol, F° = 160° C.

Préparation du diphényl-1,3 pyrazole :

A partir de 3 g du composé précédent et 1,8 g de chlorhydrate de phénylhydrazine chauffés à 160-170° pendant une demi-heure, on isole le diphényl-1,3 pyrazole avec un rendement de 60 % (cristallisation dans éther de pétrole, F° = 85-86° C).

Les spectres IR et de RMN de ce dernier composé sont identiques à ceux d'un échantillon obtenu à partir de l'hydrogénosulfate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium.

DIPHENYL-1,5 PYRAZOLE 2a (échantillon de contrôle)

Préparation du benzoyl-2 éthoxy-3 propène-2 oate d'éthyle :

On chauffe sous reflux pendant trois heures un mélange de 9 g de benzoylacétate d'éthyle et 10 g d'orthoformiate d'éthyle dans 15 cm³ d'anhydride acétique. L'excès d'orthoformiate et d'anhydride

acétique est distillé sous vide. Le résidu est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée plusieurs fois avec une solution diluée de soude. On chasse l'éther et on recueille la fraction passant à 195-200° sous 13 mm. Le benzoyl-2 éthoxy-3 propène-2 oate d'éthyle se présente sous la forme d'une huile légèrement colorée en jaune (Rdt = 45 %)

Préparation de l'ester éthylique de l'acide diphényl-1,5 pyrazole carboxylique-4 :

On chauffe à reflux 5 g de l'ester précédent avec 3 g de phénylhydrazine dans 40 cm³ d'acide acétique pendant une heure. Après dilution à l'eau, on extrait à l'éther et la solution étherée est lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué, avec une solution de carbonate acide de sodium et avec de l'eau jusqu'à neutralité.

Après élimination sous vide de l'éther, le résidu cristallin rouge est recristallisé dans l'éthanol. On obtient des cristaux jaune pâle, F° = 116-118°C (Rdt = 16 %).

Préparation du diphényl-1,5 pyrazole :

1 g d'acide diphényl-1,5 pyrazole carboxylique-4 et une égale quantité de cuivre sont chauffés pendant trois quarts d'heure (on s'assure que la décarboxylation est terminée à l'aide de l'eau de baryte).

La masse restante traitée par du carbonate de sodium est extraite à l'éther.

Après élimination sous vide de l'éther, le résidu est repris par de l'éther de pétrole puis chromatographié sur alumine désactivée à 5 %.

On obtient finalement le diphényl-1,5 pyrazole qui se présente sous forme d'une huile ; en effet, on n'a pas réussi à l'obtenir cristallisé. (Rdt = 10 %).

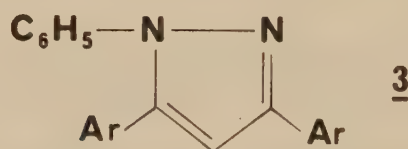
Les spectres IR et de RMN de ce composé sont identiques à ceux d'un échantillon obtenu à partir de l'hydrogénosulfate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium.

DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES 3, 4 et 5.

A une solution éthanolique de 1 g de perchlorate de diaryl-3,5 dithiolylium on ajoute 10 cm³ de phénylhydrazine. Le mélange est maintenu vingt minutes sous agitation à température ambiante. Après dilution par de l'eau, on essore le précipité formé puis termine la purification par chromatographie sur alumine.

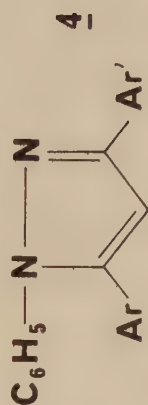
Lorsque les substituants arylés des positions 3 et 5 sont différents, on obtient en tête de chromatographie le pyrazole 4 en quantité prépondérante et en queue le pyrazole 5.

DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES SYMETRIQUEMENT SUBSTITUES
EN 3 et 5, 3.



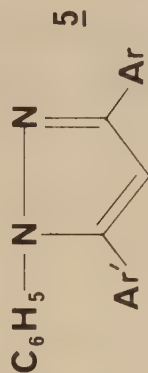
	Ar	F°C	Rdt%	Analyse			
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	139-141	60	C ₂₁ H ₁₆ N ₂	Calc. % : C 85,10 H 5,44 N 9,45		
					Tr. 84,78 5,48 9,56		
<u>3b</u>	p-ClC ₆ H ₄	138-140	39	C ₂₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	Calc. % : C 69,05 H 3,86 N 7,67		
					Tr. 69,25 3,77 7,78		
<u>3c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	159-160	65	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂	Calc. % : C 77,50 H 5,66 N 7,86		
					Tr. 76,78 5,70 7,76		

DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES EN 3 ET 5, 4.



	Ar	Ar'	F° C	Rdt %	Analyse			
4a	C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	143-145	14	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂	Calc. % :	C 76,24	H 4,57 N 8,47
						Tr.	76,30	4,64 8,56
4b	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	140-142	17	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	Calc. % :	C 80,95	H 5,56 N 8,58
						Tr.	79,57	5,68 8,52
4c		C ₆ H ₅	108-110	46	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ S	Calc. % :	C 75,46	H 4,66 N 9,26 S 10,60
						Tr.	75,23	4,63 9,24 10,59
4d		p-ClC ₆ H ₄	134-136	25	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₂ S	Calc. % :	C 67,74	H 3,89 N 8,31 S 9,51
						Tr.	67,91	3,84 8,21 9,43

DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES DISSYMETRIQUEMENT SUBSTITUES en 3 et 5, **5.**



	Ar	Ar	F° C	Rdt % ^(*)	Analyse					
5a	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	113-115	35	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂	Calc. % : C 76,24 H 4,57 Cl 10,71 N 8,47	Tr.	75,32	4,55	10,72 7,99
5b	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	77-79	30	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	Calc. % : C 80,95 H 5,56	Tr.	80,73	5,51	N 8,58 8,82
5c	C ₆ H ₅		108-111	40	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ S	Calc. % : C 75,46 H 4,66	Tr.	75,65	4,85	N 9,26 S 10,60 9,49 10,61
5d	p-ClC ₆ H ₄		107-110	35	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₂ S	Calc. % : C 67,74 H 3,89 Cl 10,53 N 8,31 S 9,52	Tr.	67,50	3,82	10,75 8,25 9,43

(*) Les rendements ont été calculés à partir des diaryl-3,5 phényl-1 Δ2-pyrazolines correspondantes.

p-CHLOROPHENYL-5 DIPHENYL-1,3 PYRAZOLE, **5a**. (échantillon de contrôle)

Le *p*-chlorobenzaldéhyde réagit sur l'acétophénone en présence de soude en milieu hydroéthanolique : on isole avec un rendement de 55 % la *p*-chlorophényl-3 phényl-1 propène-2 one-1 fondant à 105-110°C. 5 g de la cétone précédente et 2,5 g de phénylhydrazine réagissant dans 50 cm³ d'acide acétique fournissent 4 g de *p*-chlorophényl-5 diphényl-1,3 Δ²-pyrazoline fondant à 129-130°C. (Rdt = 60 %).

3 g de la pyrazoline précédente sont traités par 5 g de tétracétate de plomb dans 50 cm³ dichlorométhane à ébullition. On obtient des cristaux jaune pâle de *p*-chlorophényl-5 diphényl-1,3 pyrazole fondant à 113-115°C (Rdt = 35 %).

Le spectre de RMN de ce composé est identique à celui d'un échantillon obtenu à partir du perchlorate de *p*-chlorophényl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium.

p-ANISYL-3 DIPHENYL-1,5 PYRAZOLE, **4b**. (échantillon de contrôle)

Première méthode de préparation :

A 10 g de *p*-anisyl-1 phényl-3 propène-2 one-1 dissous dans 120 cm³ de tétrachlorure de carbone, on ajoute goutte à goutte sous reflux une solution de 2,3 cm³ de brome dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone. La *p*-anisyl-1 dibromo-2,3 phényl-3 propanone-1 recueillie, cristallisée dans le méthanol, fond à 161-162°C.

A une suspension de 1 g de la cétone précédente dans 25 cm³ de méthanol, on ajoute 4 cm³ de phénylhydrazine. Après chauffage du mélange, une heure sous reflux, on y ajoute une solution de 0,7 g de soude dans 40 cm³ d'eau. Après une heure de contact, la solution est diluée par de l'eau, puis extraite à l'éther. On distille l'éther

puis le résidu cristallisant mal est dissous dans le benzène. La chromatographie de la solution benzénique sur alumine désactivée à 5 % fournit des cristaux blancs fondant à 140-142°C. GARG indiquait comme point de fusion 134°C.

Deuxième méthode de préparation :

Une solution de 2,5 g de phénylhydrazine et de 5 g de p-anisyl-1 phényl-3 propène-2 one-1 dans 50 cm³ d'acide acétique est portée à ébullition sous reflux et agitation pendant vingt minutes. On obtient des cristaux blancs de diphényl-1,5 p-anisyl-3 Δ²-pyrazoline fondant à 142-143°C. (Rdt = 70 %).

3 g de la pyrazoline précédente en solution dans 50 cm³ de dichlorométhane sont oxydés à la température ambiante par 5 g de tétracétate de plomb. Après vingt quatre heures on ajoute de l'acide acétique dilué et de l'hydrate d'hydrazine jusqu'à disparition de la coloration brune du dioxyde de plomb. La solution est séchée sur carbonate de potassium et le dichlorométhane est distillé sous vide. Le résidu dissous dans du benzène est chromatographié sur alumine désactivée à 5 %. On obtient des cristaux blancs fondant à 140°C. (Rdt = 70 %).

Les spectres IR de l'échantillon obtenu à partir du sel de dithiolylium et des échantillons de contrôle ci-dessus sont identiques.

p-ANISYL-5 DIPHENYL-1,3 PYRAZOLE, 5b. (échantillon de contrôle)

L'acétophénone et le p-anisaldéhyde réagissent en solution hydroéthanolique en présence de soude. La p-anisyl-3 phényl-1 propène-2 one-1 obtenue avec un rendement de 80 % se présente sous forme de cristaux jaune pâle fondant à 74-76°C.

Par action avec la phénylhydrazine en solution acétique, la cétone précédente conduit à la p-anisyl-5 diphényl-1,3 Δ²-pyrazoline fondant à 125-128°C. (Rdt = 90 %).

L'oxydation de la pyrazoline par le tétracétate de plomb suivie d'une chromatographie sur alumine et de cristallisation dans l'éther de pétrole fournit des cristaux blancs duveteux fondant à 77-79°C. (Rdt = 30 %).

Le spectre de RMN de ce composé est identique à celui d'un échantillon obtenu à partir du perchlorate de p-anisyl-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium.

DIPHENYL-1,5 (THIENYL-2)-3 PYRAZOLE, 5c. (échantillon de contrôle)

L'acétyl-2 thiophène et le benzaldéhyde réagissent en solution hydroéthanolique en présence de soude. La phényl-3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1 est obtenue sous forme de cristaux jaune pâle fondant à 82-84°C avec un rendement de 80 %.

Par réaction avec la phénylhydrazine en solution acétique, la cétone précédente conduit à la diphényl-1,5 (thiényl-2)-3 Δ 2-pyrazoline fondant à 132-135°C avec un rendement de 50 %.

Oxydée par le tétracétate de plomb, la pyrazoline précédente fournit le pyrazole correspondant que l'on purifie par chromatographie sur alumine neutralisée à 5 % suivie de cristallisation dans l'éthanol.

Le diphényl-1,5 (thiényl-2)-3 pyrazole se présente sous forme de cristaux blancs très fins fondant à 108-111°C. (Rdt = 40 %).

Le spectre de RMN de ce composé est identique à celui d'un échantillon obtenu à partir du perchlorate de phényl-3 thiényl-2' :5 dithiole-1,2 ylium.

p-CHLOROPHENYL-5 PHENYL-1 (THIENYL-2)-3 PYRAZOLE, 5d. (échantillon de contrôle)

L'acétyl-2 thiophène et le *p*-chlorobenzaldéhyde réagissent en solution hydroéthanolique en présence de soude. La *p*-chlorophényl-3 (thiényl-2)-1 propène-2 one-1 est obtenue sous forme de cristaux jaune pâle fondant à 131-135°C avec un rendement de 80 %.

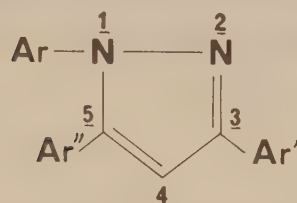
Par réaction avec la phénylhydrazine en solution acétique, la cétone précédente conduit à la *p*-chlorophényl-5 phényl-1 (thiényl-2)-3 Δ2-pyrazoline fondant à 156-159°C avec un rendement de 55 %.

L'oxydation de la pyrazoline précédente par le tétracétate de plomb fournit le pyrazole cherché : on en achève la purification par chromatographie sur alumine neutralisée à 5 % suivie de cristallisation dans l'éther de pétrole. On obtient finalement des cristaux blanc nacré fondant à 107-110°C. (Rdt = 35 %).

Le spectre de RMN de ce composé est identique à celui d'un échantillon obtenu à partir du perchlorate de *p*-chlorophényl-3 thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 ylium.

SPECTRES U.V. DES DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES ,3 ,

ET DES DIARYL-3,5 PHENYL-1 PYRAZOLES ,4.



		$\lambda_{\text{max.}}$ (en nm)	ϵ_m
<u>3a</u>	triphényl-1,3,5 pyrazole	255	39 000
<u>3b</u>	di p-chlorophényl-3,5 phényl-1 pyrazole	261	38 000
<u>3c</u>	di p-anisyl-3,5 phényl-1 pyrazole	264,5	38 000
<u>4a</u>	p-chlorophényl-3 diphényl-1,5 pyrazole	259,5	33 000
<u>4b</u>	p-anisyl-3 diphényl-1,5 pyrazole	258	22 000
<u>4c</u>	diphényl-1,3 thiényl-2' : 5 pyrazole	259	30 000
<u>4d</u>	p-chlorophényl-3 phényl-1 thiényl-2' : 5 pyrazole	267	25 000

On note dans la littérature (56) que les phényl-1 pyrazoles présentent leur maximum le plus important vers 250 nm : ce maximum d'absorption est attribué à un transfert de type aniline, c'est-à-dire faisant intervenir uniquement le doublet de l'azote en 1 et le noyau phényle. Ici sans doute, les niveaux électroniques dépendent de l'ensemble de la molécule, et les maxima d'absorption relevés correspondent à des transitions entre niveaux faisant intervenir deux ou trois noyaux.

CHAPITRE II

=====

DEMETHYLATION, HYDROLYSE ET SULFHYDROLYSE
DE CATIONS (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2
YLIUM.

*

SYNTHESE DE (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5
DITHIOLE-1,2 THIONES-3. PREPARATION ET METHYLATION DE METHYLTHIO-2
DITHIA-1,6 α S^{IV} AZA-6 PENTALENES SUBSTITUES A L'AZOTE .

*

*

*

Au laboratoire, un certain nombre de recherches ont été effectuées sur les dérivés d'énamines, en particulier sur les énaminothiocétones, les énaminothioesters, les aminopropénimines ainsi que sur leurs acides conjugués ou leurs dérivés d'addition avec les halogénures d'alkyle (45, 47, 49, 57, 58, 59, 60, 61).

Sur le plan des liaisons, la question se pose de savoir s'il existe, pour les composés mentionnés une interaction $N \cdots S$.

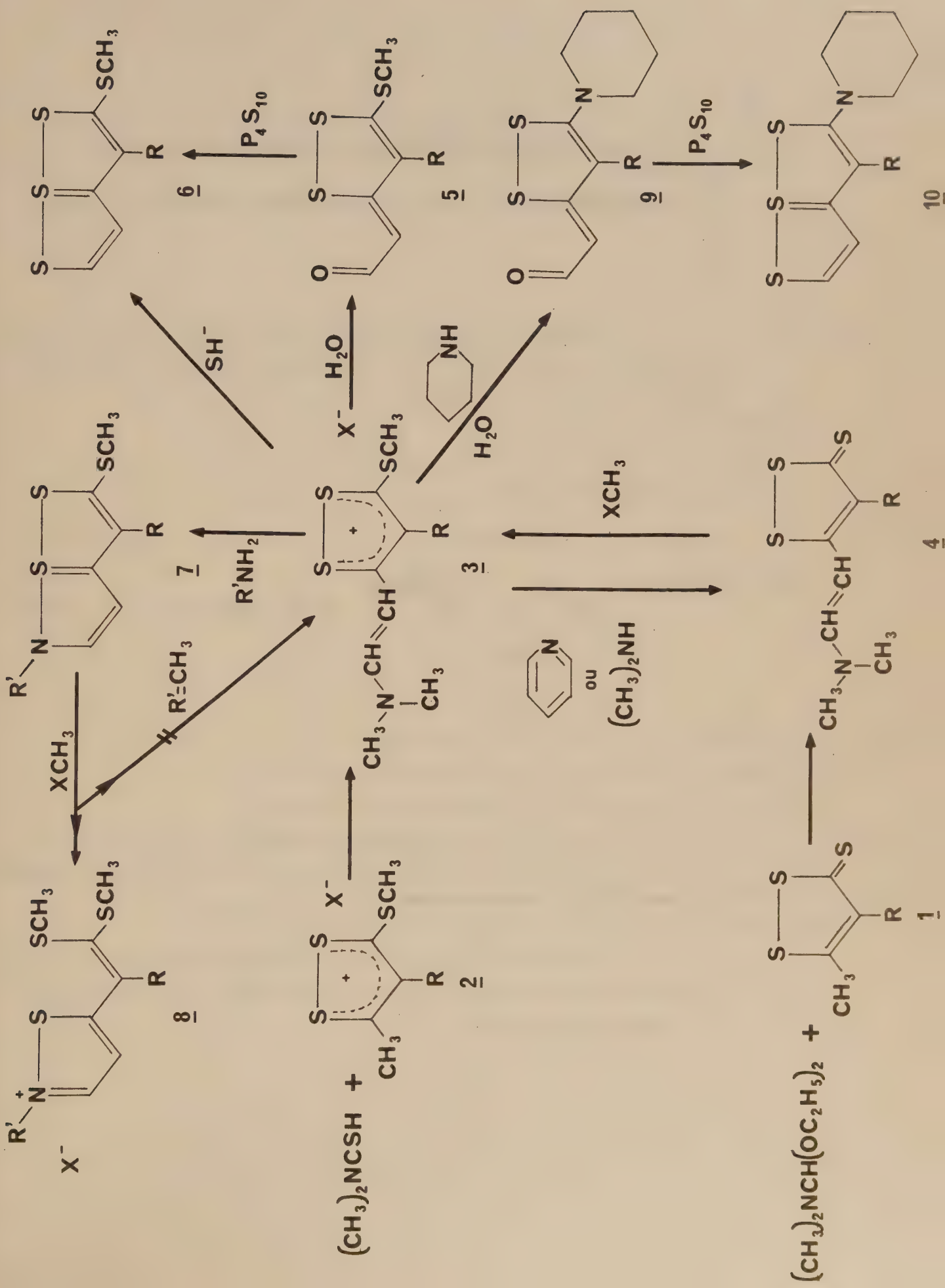
Les énaminothiolethiones 4 ou leurs dérivés méthylés 3 conduisent d'autre part à la synthèse de nouveaux systèmes tricentriques à liaison partielle :

α -dithiolylidène aldéhydes 5 et 9, trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes 6 et 10, dithia-1,6a S^{IV} aza-6 pentalènes 7.

Dans une première partie, nous étudierons la déméthylation, l'hydrolyse et la sulfhydrolyse de cations (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium.

Dans la seconde partie, nous exposerons une autre méthode de synthèse des (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3 plus avantageuse que la déméthylation des cations précédents ; suivront la préparation et la méthylation de méthylthio-2 dithia-1,6a S^{IV} aza-6 pentalènes substitués à l'azote.

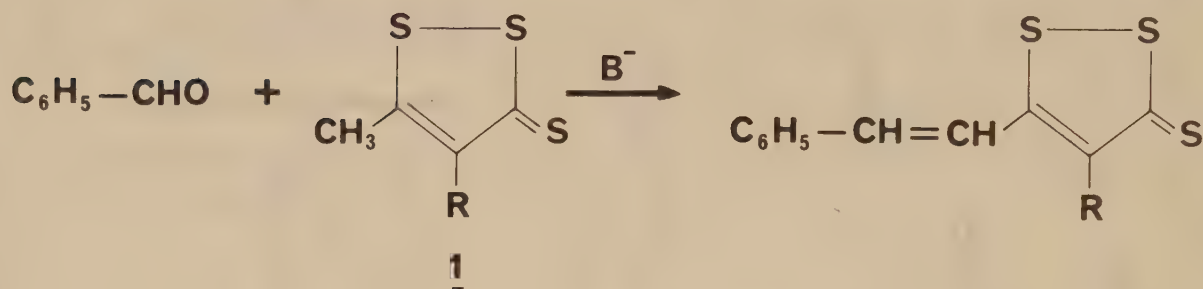
Les deux parties exposées ont été rédigées dans l'ordre où les travaux ont été effectués. Le tableau synoptique ci-après fera mieux comprendre les interpénétrations des deux parties.



DEMETHYLATION, HYDROLYSE et SULFHYDROLYSE de CATIONS

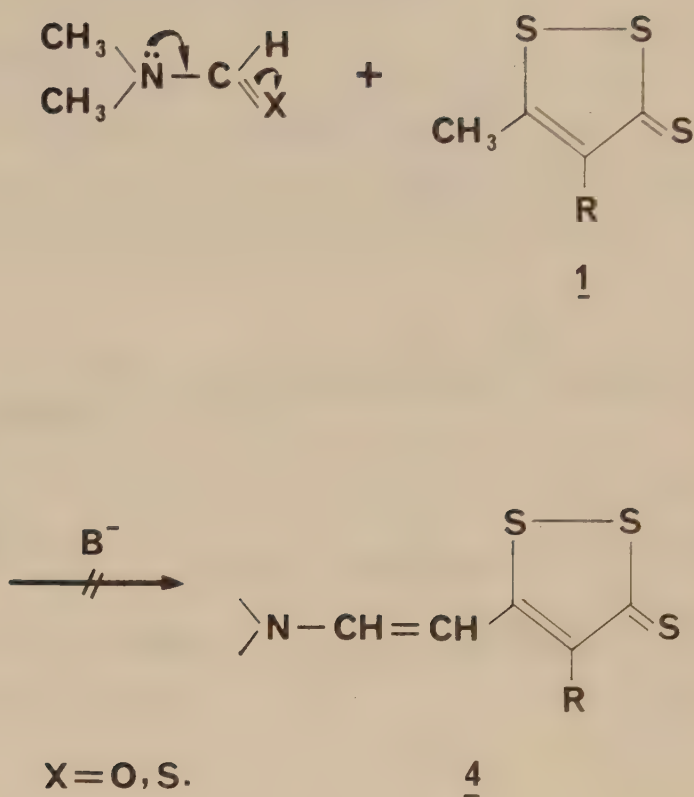
(N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM.

L'activation du groupement méthyle des méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3, 1, est connue (62). Elle permet notamment de préparer les styryl-5 dithiole-1,2 thiones-3.



Ces résultats nous avaient suggéré de tenter la condensation de la N,N-diméthylformamide ou de la N,N-diméthylthioformamide sur les méthyl-5 dithiolethiones.

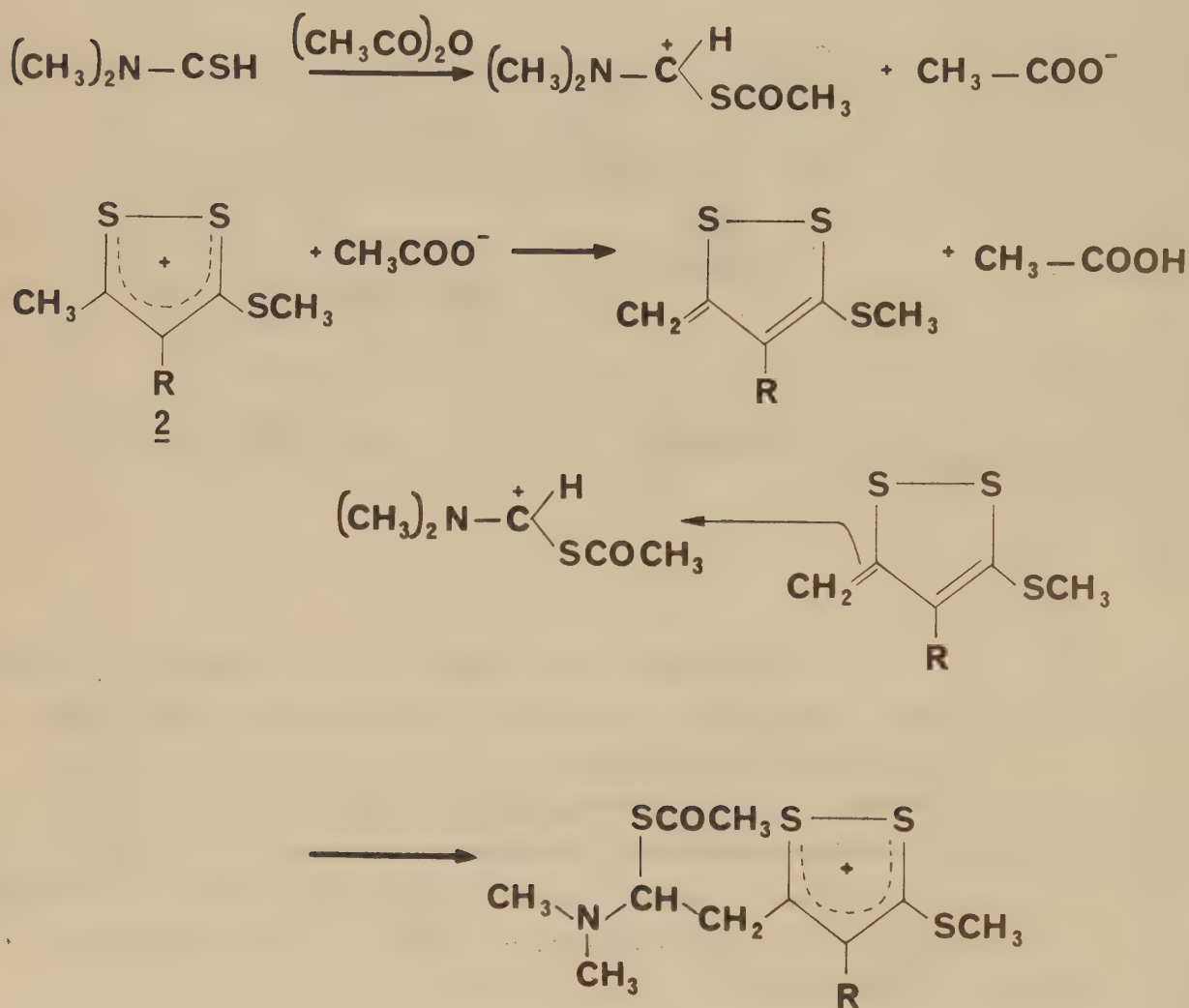
En réalité, il n'y a pas de réaction décelable, sans doute en raison du caractère électrophile assez affaibli du carbone lié à l'oxygène ou au soufre :



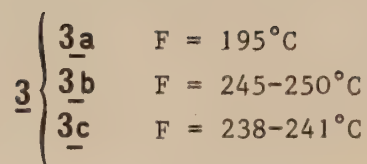
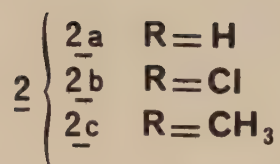
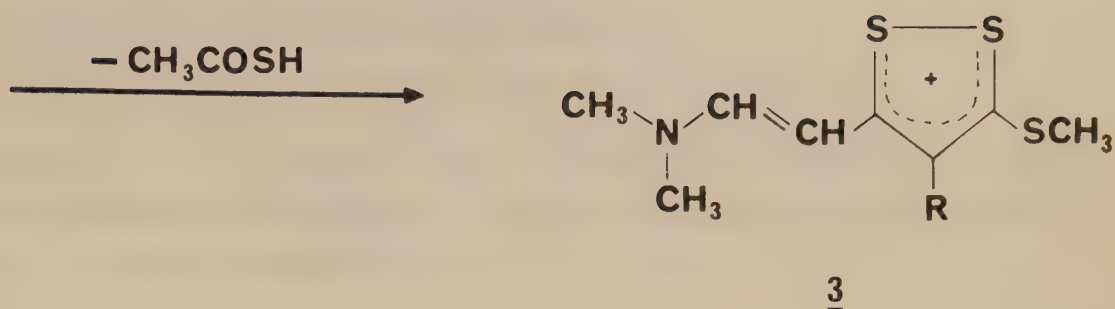
Finalement, nous inspirant des travaux de D.H. REID (63) nous avons accédé aux composés recherchés en faisant réagir la N,N-diméthylthioformamide sur les perchlorates de méthyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium. L'hydrolyse ultérieure des sels d'iminium fournit les aldéhydes correspondants. De même, l'hydrogénosulfure de sodium opposé aux mêmes sels conduit aux thioaldéhydes stabilisés à travers un système trithiapentalénique.

1 - PERCHLORATES de (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5
METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM 3.

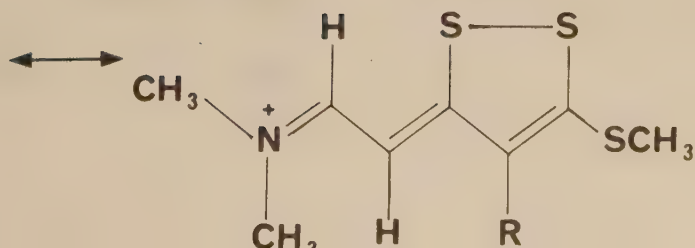
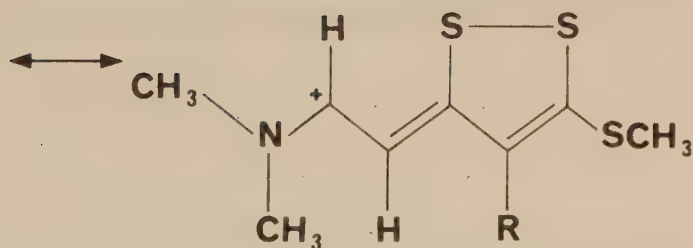
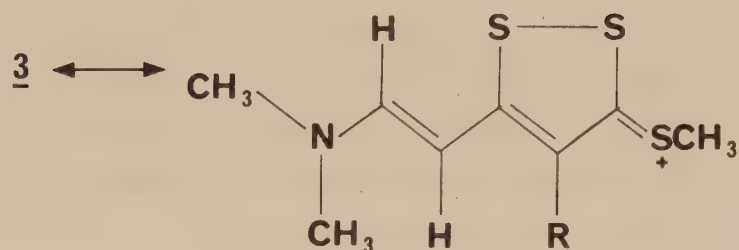
La N,N-diméthylthioformamide est opposée aux perchlorates de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 2 dans l'anhydride acétique. Un mécanisme (*) du type suivant paraît vraisemblable :



(*) Les auteurs remercient le Professeur D.H.REID (Université de Saint-Andrews, Ecosse) pour d'utiles discussions au sujet de ce mécanisme.



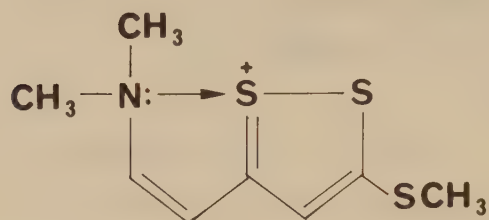
On peut naturellement envisager plusieurs formes canoniques pour les sels 3:



etc.....

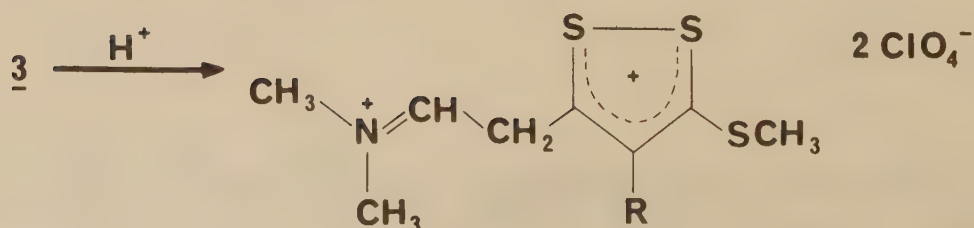
En solution dans le diméthylsulfoxyde deutérié, les spectres de RMN des sels **3** comportent un système de 2 doublets relatifs aux protons vinyliques. Le couplage de 12 Hz milite en faveur de la structure *trans*. On note un seul signal pour les 2 méthyles liés à l'azote : il semble qu'à la température d'enregistrement (40°C), il y ait libre rotation autour de la liaison C—N.

La géométrie *trans* interdit toute interaction N.....S du type :



En enregistrant sur une solution du sel dans l'acide trifluoroacétique additionné d'acide perchlorique, l'allure du spectre de RMN est profondément modifiée. D'une part, le signal des 2 méthyles liés à l'azote se dédouble, d'autre part apparaît un signal attribuable à un CH₂.

Cette dernière remarque est en accord avec ce que l'on sait sur la protonation des énamines(64):

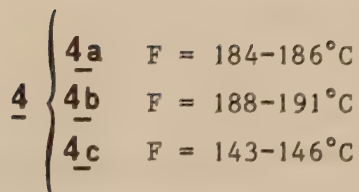
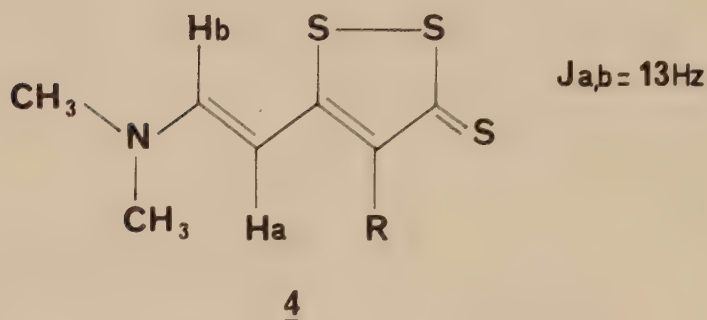


2 - (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5

DITHIOLE-1,2 THIONES-3,4.

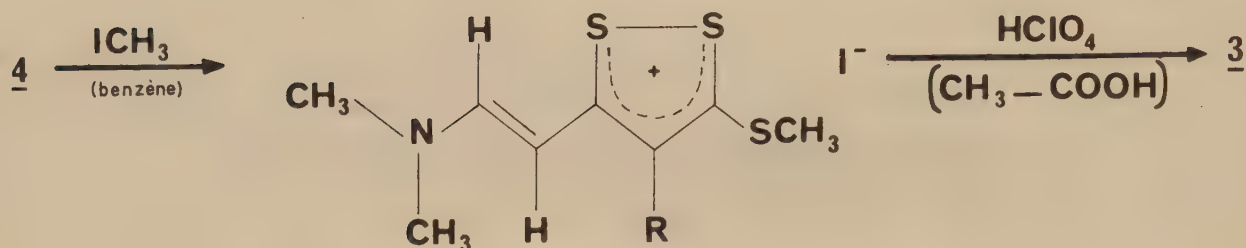
Les perchlorates 3 chauffés dans la pyridine à ébullition fournissent les (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3 escomptées 4.

Nous avons enregistré les spectres de RMN des composés en solution dans le deutériochloroforme. Le couplage de 13 Hz des protons vinyliques suggère une structure *trans* :



Le signal attribuable aux 2 méthyles liés à l'azote se présente sous la forme d'un signal unique : il y a équivalence magnétique de ces 2 méthyles à la température d'enregistrement du spectre.

L'action successive d'iodure de méthyle et d'acide perchlorique sur les thiones 4 redonne les perchlorates 3 qui leur ont donné naissance :

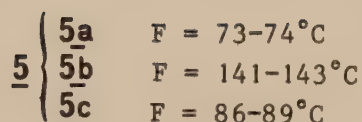
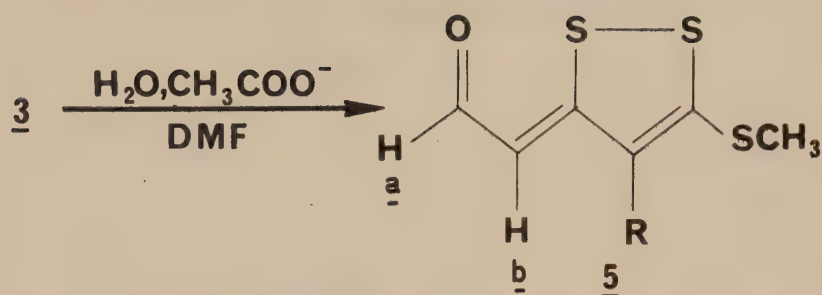


Cette réaction est mise à profit pour obtenir les perchlorates de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 3 à l'état pur, à partir des composés 4 facilement purifiables par filtration sur alumine.

3 - (METHYLTHIO-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)

ETHANALS, 5.

Hydrolysés par un mélange eau-diméthylformamide, les sels 3 fournissent les aldéhydes correspondants avec des rendements de l'ordre de 20 %. Les rendements sont nettement améliorés (40 à 45 %) en incorporant de l'acétate de sodium au mélange réactionnel :



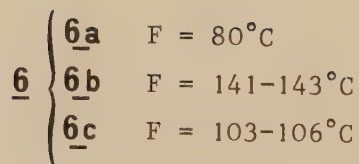
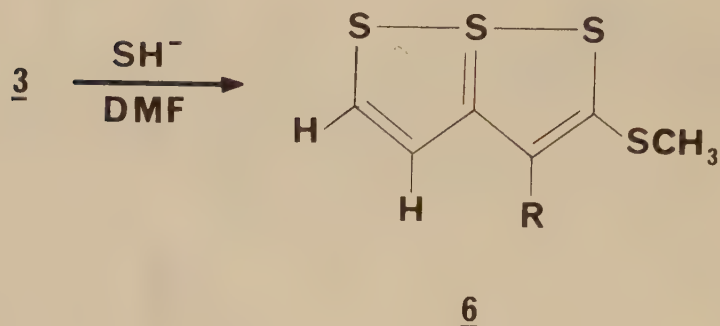
En RMN, le signal du proton aldéhydique se manifeste entre $9,2$ et $9,4 \cdot 10^{-6}$ (solvant : deutériochloroforme).

Le couplage $J_{a,b} = 2 \text{ Hz}$ est en faveur de la structure *S-cis*. Cette disposition du carbonyle est confirmée par les spectres infrarouges. La vibration $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ est abaissée au-dessous de 1600 cm^{-1} , phénomène caractéristique des groupements carbonylés en interaction avec un soufre voisin(65,66,67).

4 - METHYLTHIO-2 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES, 6.

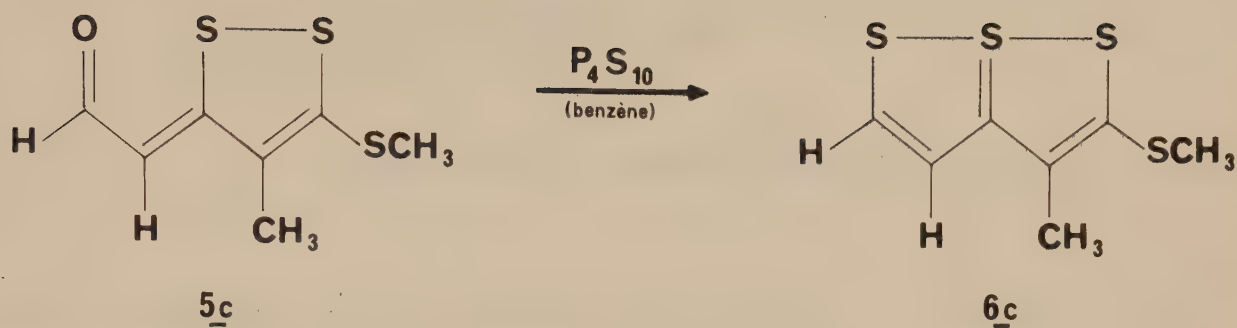
MAYER (68) et REID (63) ont décrit la sulphydrolyse de sels d'iminium par l'hydrogénosulfure de sodium conduisant aux trithiapentalènes.

La réaction appliquée aux composés 3 conduit bien aux trithiapentalènes 6 attendus, substitués en position 2 par un groupement méthylthio :



Les spectres de RMN des échantillons en solution dans le deutériochloroforme et les analyses centésimales sont en bon accord avec la structure proposée.

Le composé 6c a d'ailleurs été obtenu par une seconde voie : action du pentasulfure de phosphore sur l'aldéhyde 5c.



Les méthylthio-2 trithiapentalènes 6 que nous décrivons s'ajoutent à l'ensemble de trithiapentalènes mono (ou di) substitués par un groupement méthylthio en position 2 (ou 5) décrits dans la littérature préparés par d'autres méthodes (69,70,71).

PARTIE EXPERIMENTALE .

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian A 60 A. Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne et les constantes de couplage exprimées en Hertz. Les singulets et doublets sont désignés par (s) et (d) respectivement.

Méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3,1.

Préparées selon les indications de la littérature : méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3, cristaux jaunes, F = 33°C (72).

Chloro-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3, cristaux jaunes, F = 100°C (73,74).

Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3, cristaux jaunes, F = 95-96°C (75).

Perchlorates de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium,2.

L'action de l'iodure de méthyle sur les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 conduit aux iodures de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium.

L'addition d'acide perchlorique (70 %) sur les iodures, en solution dans l'acide acétique cristallisable, suivie d'un léger

chauffage, fournit après refroidissement et dilution par de l'éther, les perchlorates correspondants. La purification est achevée par cristallisation dans l'acide acétique. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Perchlorate de méthyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, cristaux marron , F = 130-131°C.

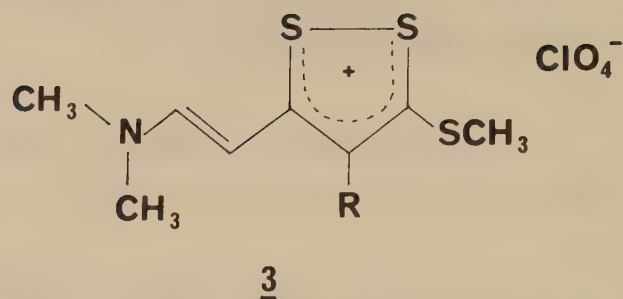
Perchlorate de chloro-4 méthyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, cristaux marron, F = 180-183°C (74).

Perchlorate de diméthyl-4,5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, cristaux marron, F = 127-132°C.

Perchlorates de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, 3.

La diméthylthioformamide est obtenue par action du penta-sulfure de phosphore sur la diméthylformamide au sein du benzène bouillant(63,76).

A une solution de 4 mmoles de perchlorate de méthyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium dans environ 16 cm³ d'anhydride acétique, sous agitation, on ajoute 20 mmoles de diméthylthioformamide. Le mélange réactionnel, chauffé au bain-marie vers 90°C pendant 30 mn, prend une coloration rouge brun. Après refroidissement, on achève la cristallisation par addition d'éther. Les cristaux bruts sont essorés et purifiés par cristallisation dans l'acétonitrile (on ajoute de l'éther pour compléter la cristallisation).



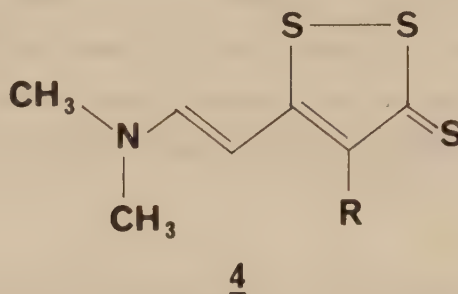
	R	F ^c	Rdt%	Analyse				
<u>3a</u>	H	195	55	C ₈ H ₁₂ ClNO ₄ S ₃	Calc. % : C 30,23 H 3,81 N 4,41 S 30,27			
					Tr. : 30,37 3,73 4,25 30,29			
<u>3b</u>	Cl	245-250	45	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ NO ₄ S ₃	Calc. % : C 27,27 H 3,15 N 3,98 S 27,31			
					Tr. : 27,62 3,32 3,72 27,35			
<u>3c</u>	CH₃	238-241	65	C ₉ H ₁₄ ClNO ₄ S ₃	Calc. % : C 32,57 H 4,25 N 4,22 S 28,99			
					Tr. : 32,47 4,20 4,14 28,18			

Les spectres de RMN des perchlorates de (N,N-diméthyl-amino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium **3** sont rassemblés dans le TABLEAU I.

(N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3, **4**.

On porte à ébullition pendant 10 mn 1 g de perchlorate **3** dans environ 20 cm³ de pyridine. Après refroidissement, on ajoute du benzène; on lave la solution benzénique par de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer la pyridine, puis par de l'eau jusqu'à neutralité.

La solution, séchée sur sulfate de sodium, est concentrée, puis chromatographiée sur une colonne d'alumine désactivée par 5 % d'eau. Le produit rouge orangé, très fixé, est élué par du benzène. On achève la purification des cristaux rouge orangé par cristallisation dans le cyclohexane ou l'éthanol. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 10 à 20 %.



	R	F°C	Analyse			
4a	H	184-186	C ₇ H ₉ NS ₃	Calc. % : C 41,34 H 4,46 N 6,89 S 47,31		
				Tr. 41,40 4,45 6,98 47,19		
4b	Cl	188-191	C ₇ H ₈ ClNS ₃	Calc. % : C 35,35 H 3,39 N 5,89 S 40,45		
				Tr. 35,27 3,41 5,94 40,46		
4c	CH₃	143-146	C ₈ H ₁₁ NS ₃	Calc. % : C 44,20 H 5,10 N 6,44 S 44,25		
				Tr. 44,20 5,01 6,41		

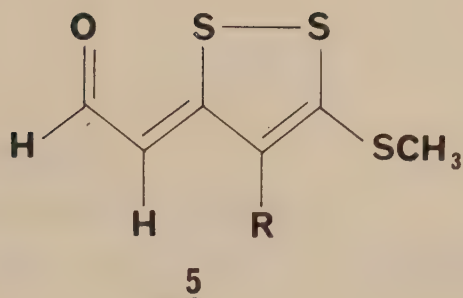
Les spectres de RMN des (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3,4, sont rassemblés dans le TABLEAU II.

Perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium,3c.

A 50 mg de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 4c en solution dans 3 cm³ de benzène, on ajoute un excès d'iodure de méthyle. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 1 h. On chasse le benzène sous pression réduite; le résidu solide d'iodure de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium est dissous dans une solution acétique d'acide perchlorique à ébullition. Après refroidissement, l'addition d'éther précipite le perchlorate correspondant. Le point de fusion est identique à celui du perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 3c obtenu par action directe de la diméthylthioformamide sur le perchlorate de diméthyl-4,5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium. Il y a identité des spectres infrarouges d'échantillons des deux provenances.

(Méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanals,5.

A 1 g de perchlorate 3 en solution dans 25 cm³ de diméthylformamide, on ajoute 10 g d'acétate de sodium dissous dans 20 cm³ d'eau. Après 1 h d'ébullition, on verse le mélange réactionnel dans l'eau et extrait par de l'éther. La solution étherée est lavée par de l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et chromatographie le résidu sur alumine. L'aldéhyde, assez fortement fixé, est élué par du benzène.



	R	F°C	Rdt%	Analyse	
<u>5a</u>	H	73-74	40	C ₆ H ₆ OS ₃	Calc. % : C 37,86 H 3,18 S 50,55 Tr. : 38,29 3,18 50,50
<u>5b</u>	Cl	145-147	45	C ₆ H ₅ ClOS ₃	Calc. % : C 32,06 H 2,24 S 42,80 Tr. : 32,22 2,24 42,75
<u>5c</u>	CH ₃	86-89	40	C ₇ H ₈ OS ₃	Calc. % : C 41,14 H 3,95 S 47,08 Tr. : 41,38 3,89 46,94

Les spectres IR et de RMN des (méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanals 5 , sont rassemblés dans le TABLEAU III.

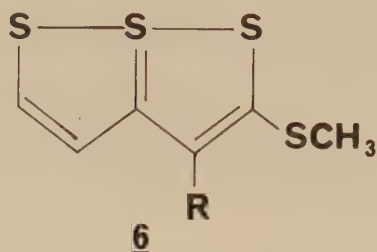
Méthylthio-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes, 6.

La solution aqueuse d'hydrogénosulfure de sodium est obtenue en faisant dégager un courant d'hydrogène sulfuré, pendant environ 2 h, dans une solution aqueuse 2 M de sulfure de sodium.

A une solution de 2 mmoles de perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium dans 10 cm³ de diméthylformamide, on ajoute, à la température ordinaire, 10 cm³ d'une solution aqueuse 2 M d'hydrogénosulfure de sodium. Après 5 mn d'agitation, on dilue le mélange réactionnel, devenu rouge, par de l'eau.

On extrait la phase aqueuse par du benzène. La solution benzénique est lavée par de l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis concentrée. La purification du résidu nécessite une chromatographie sur alumine. L'élution par un mélange d'éther de pétrole et de benzène fournit une solution rouge qui laisse déposer des cristaux rouge vermillon. On achève la purification par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Le trithiapentalène **6c** a aussi été préparé par action d'un excès de pentasulfure de phosphore sur le (méthyl-4 méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanal **5c** en solution dans du benzène. Après 1 h d'ébullition, la solution est concentrée et filtrée sur alumine. Le rendement de la réaction est de 75 %. Il y a identité des spectres infrarouges d'échantillons des deux provenances.



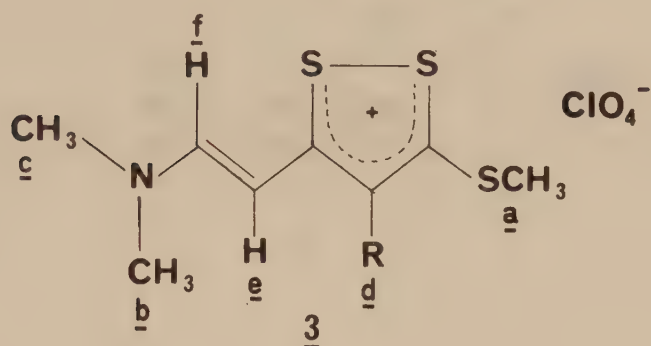
	R	F.C.	Rdt%	Analyse			
6a	H	80	50	$C_6H_6S_4$	Calc. % : C 34,92 H 2,93 S 62,15		
					Tr. : 35,09 2,76 62,15		
6b	Cl	141-143	45	$C_6H_5ClS_4$	Calc. % : C 29,92 H 2,09 S 53,26		
					Tr. 30,07 2,21 52,03		
6c	CH ₃	103-104	55	$C_7H_8S_4$	Calc. % : C 38,14 H 3,66 S 58,20		
					Tr. 38,20 3,68 58,00		

Les spectres de RMN des méthylthio-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes **6** sont rassemblés dans le TABLEAU IV.

TABEAU I

SPECTRES de RMN des PERCHLORATES de (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5

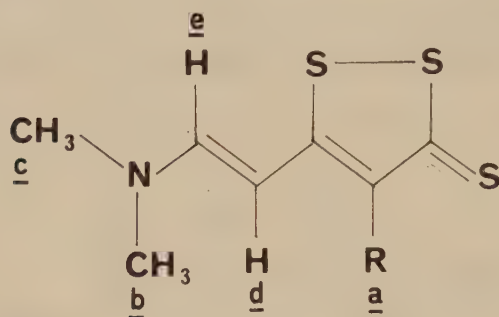
METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM 3.



	δ déplacement chimique Solvant : DMSO deutérié
<u>3a</u> R=H	$2,80 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $3,22 \cdot 10^{-6}$ (s) 6 H <u>b</u> + <u>c</u> $7,61 \cdot 10^{-6}$ (s) 1 H <u>d</u> $6,36 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>e</u> $8,40 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>f</u>
<u>3b</u> R=Cl	$2,90 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $3,35 \cdot 10^{-6}$ (s) 6 H <u>b</u> + <u>c</u> $6,13 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>e</u> $8,46 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>f</u>
<u>3c</u> R=CH₃	$2,13 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>d</u> $2,86 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $3,30 \cdot 10^{-6}$ (s) 6 H <u>b</u> + <u>c</u> $6,07 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>e</u> $8,33 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>f</u>

TABLEAU II

SPECTRES de RMN des (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 DITHIOLE-1,2
THIONES-3 4.

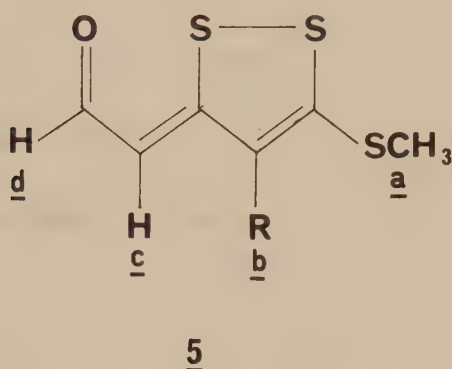


4

	δ déplacement chimique Solvant : CDCl_3
4a $\text{R}=\text{H}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$ (s) 6 H <u>b</u> + <u>c</u> $6,85 \cdot 10^{-6}$ (s) 1 H <u>a</u> $5,33 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>d</u> $7,20 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>e</u>
4b $\text{R}=\text{Cl}$	$3,05 \cdot 10^{-6}$ (s) 6 H <u>d</u> $5,59 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>d</u> $7,42 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>e</u>
4c $\text{R}=\text{CH}_3$	$2,14 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $3,01 \cdot 10^{-6}$ (s) 6 H <u>b</u> + <u>c</u> $5,29 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>d</u> $7,32 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>e</u>

TABLEAU III

SPECTRES IR et de RMN des (METHYLTHIO-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3)
ETHANALS 5.

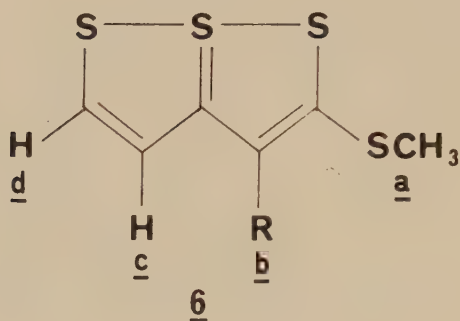


	$\bar{\nu}_{CO}$	δ déplacement chimique Solvant : $CDCl_3$
<u>5_a</u> $R = H$	1555	$2,63 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $6,98 \cdot 10^{-6}$ (s) 1 H <u>b</u> $6,66 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>c</u> $9,27 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>d</u>
<u>5_b</u> $R = Cl$	1565	$2,66 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $6,83 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>c</u> $9,31 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>d</u>
<u>5_c</u> $R = CH_3$	1568	$2,17 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>b</u> $2,65 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $6,55 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>c</u> $9,36 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H <u>d</u>

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman 18 A. Les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium.

TABLEAU IV

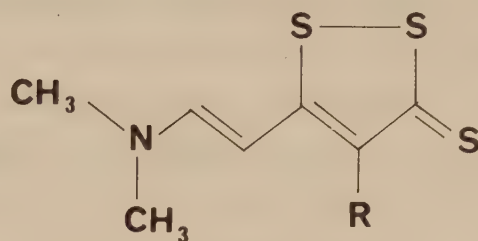
SPECTRES de RMN des METHYLTHIO-2 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES 6.



	δ déplacement chimique Solvant : CDCl_3
$\underline{6a}$ $\text{R}=\text{H}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H $\underline{a}$ $7,75 \cdot 10^{-6}$ (s) 1 H $\underline{b}$ $7,40 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H $\underline{c}$ $8,35 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H $\underline{d}$
$\underline{6b}$ $\text{R}=\text{Cl}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H $\underline{a}$ $7,95 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H $\underline{c}$ $8,59 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H $\underline{d}$
$\underline{6c}$ $\text{R}=\text{CH}_3$	$2,52 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H $\underline{b}$ $2,63 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H $\underline{a}$ $7,63 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H $\underline{c}$ $8,76 \cdot 10^{-6}$ (d) 1 H $\underline{d}$

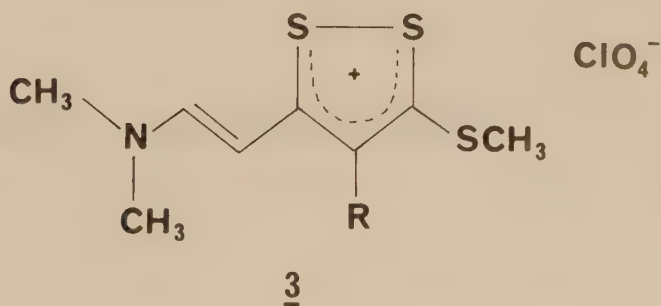
SYNTHESE DE (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3 .
PREPARATION et METHYLATION DE METHYLTHIO-2 DITHIA-1,6a S^{IV} AZA-6
PENTALENES SUBSTITUES A L'AZOTE .

Dans la première partie nous décrivons la synthèse d'une nouvelle famille d'énamines de structure 4 :



4

Nous accédions aux composés 4 à partir de perchlorates de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 3 déméthylés dans la pyridine à ébullition. Les rendements ne dépassaient pas 20 %.



3

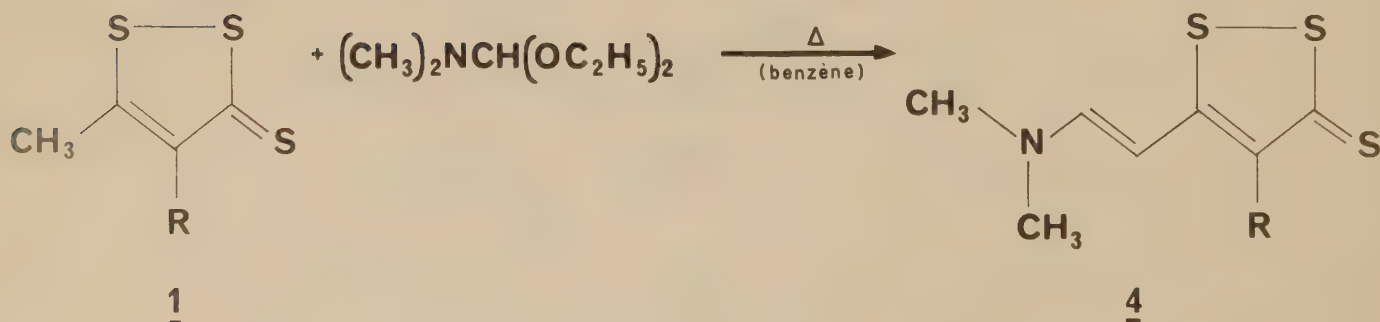
Nous signalions l'échec rencontré dans l'essai de condensation directe de N,N-diméthylformamide ou de N,N-diméthylthioformamide sur les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3, en raison du caractère électrophile affaibli du carbone lié à l'oxygène ou au soufre.

Finalement, nous inspirant des travaux de MEERWEIN et Coll. (77), nous avons obtenu les composés 4 avec de bons rendements en faisant réagir l'acétal diéthylique de la N,N-diméthylformamide sur les méthyl-5 dithiolethiones 1.

Nous avons mis à profit la réactivité des sels de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiolylium 3 vis-à-vis des agents nucléophiles (78,79,80), en leur opposant des amines primaires et secondaires. Cette réaction fournit des systèmes bicycliques analogues aux trithiapentalènes posant un problème de liaisons partielles intéressant (80 à 84). D'autre part, nous décrivons l'action de l'iodure de méthyle sur ces derniers composés conduisant à des sels d'isothiazolium.

1 - (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3,4.

Les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 1 réagissent avec l'acétal diéthylique de la N,N-diméthylformamide en solution dans le benzène à ébullition :

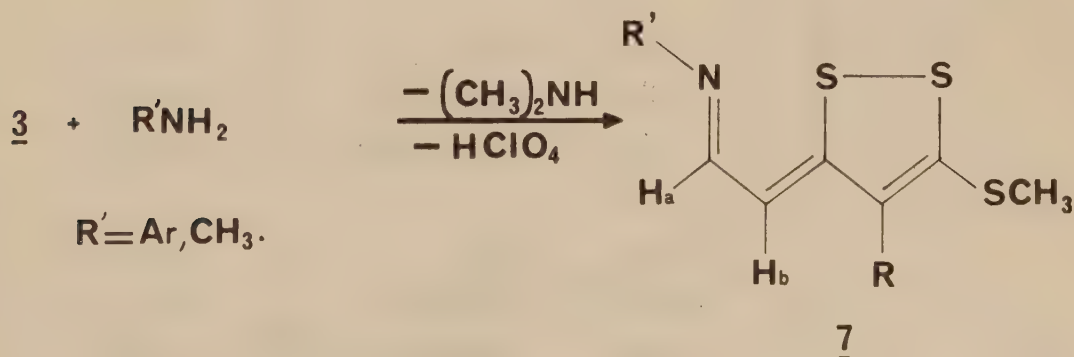


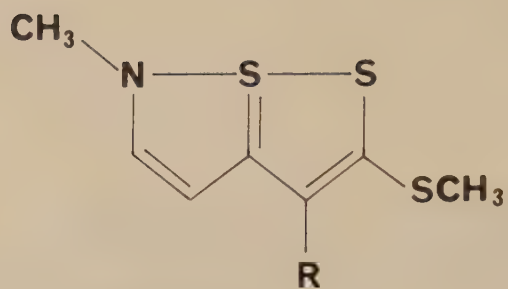
4	4a	R=H	F = 184-186°C
	4b	R=Cl	F = 188-191°C
	4c	R=CH ₃	F = 143-146°C

Le rendement de la réaction est compris entre 75 et 80 %.
Les produits obtenus sont identiques à ceux décrits en première partie.

2 - ACTION D'AMINES PRIMAIRES ET SECONDAIRES SUR LES PERCHLORATES
DE (N,N-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 METHYLTHIO-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM, 3.

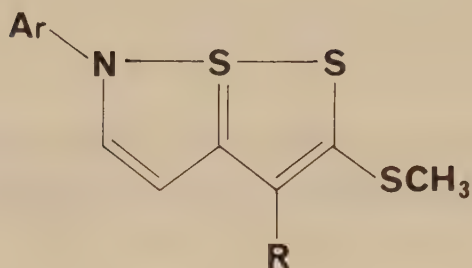
Les amines aromatiques primaires et la méthylamine sont opposées aux perchlorates de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 3 en solution dans la N,N-diméthylformamide. Le carbone lié au groupement aminé subit l'attaque nucléophile. Il en résulte une transamination et une désalification par l'excès d'amine conduisant à la base 7.





7

<u>7</u> .	<u>7</u> _a	R = H	F = 163-164°C
	<u>7</u> _b	R = Cl	F = 118-119°C puis 131-132°C
	<u>7</u> _c	R = CH ₃	F = 130-131°C

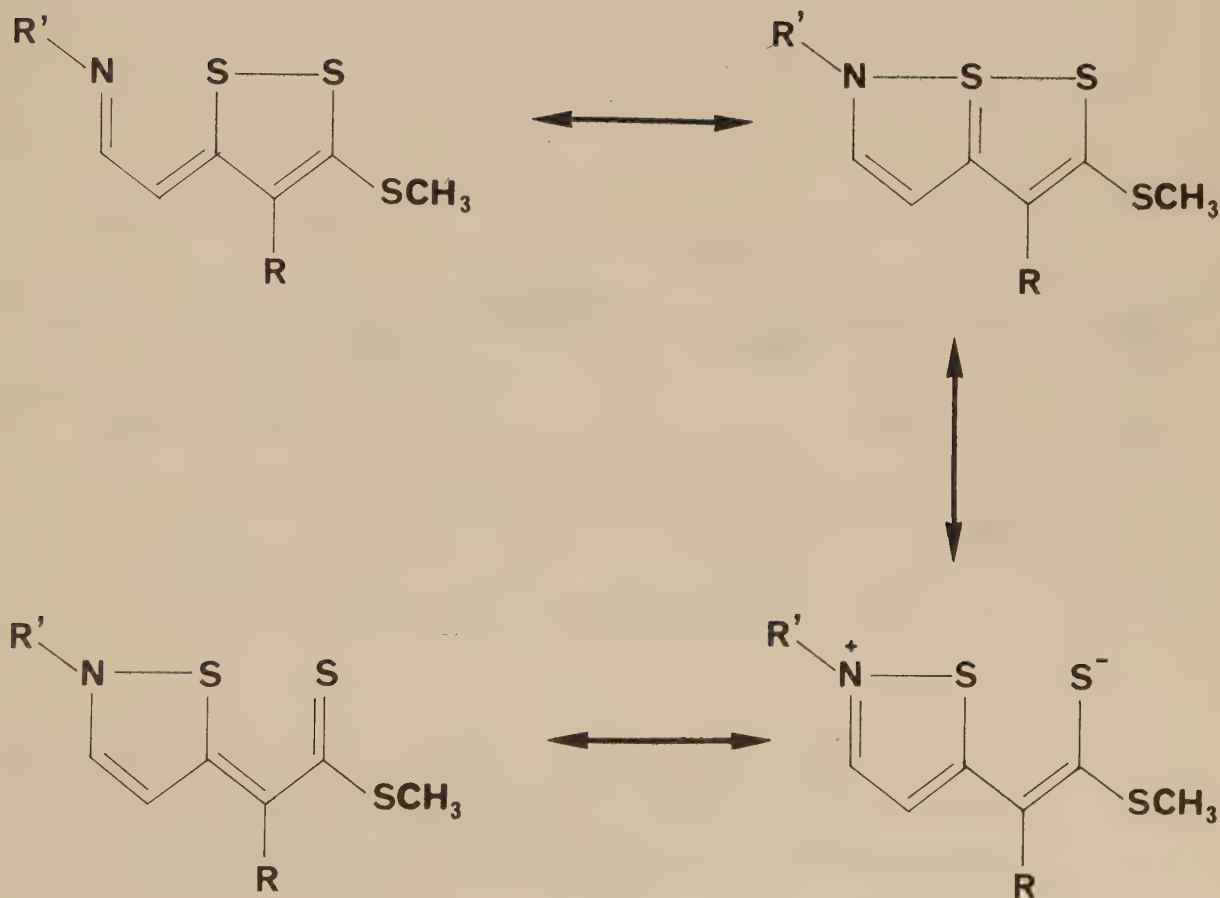


7d à 7l

	R	Ar	F °C
<u>7d</u>	H	C ₆ H ₅	99-101
<u>7e</u>	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	114-115
<u>7f</u>	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	123-126
<u>7g</u>	Cl	C ₆ H ₅	122-123
<u>7h</u>	Cl	p-CH ₃ C ₆ H ₄	125-127
<u>7i</u>	Cl	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	143-145
<u>7j</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	119-121
<u>7k</u>	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	124-126
<u>7l</u>	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	138-140

Les spectres de RMN (solvant CDCl_3) et les analyses centésimales confirment la structure 7. Le couplage $J_{a,b}$ de 3,5 à 3,8 Hz relatif aux protons vinyliques est en faveur de la configuration *S-cis*. Ces résultats sont d'ailleurs en bon accord avec ceux obtenus par D.H. REID (79) sur des composés homologues.

On peut raisonnablement envisager plusieurs formes canoniques pour les composés 7:

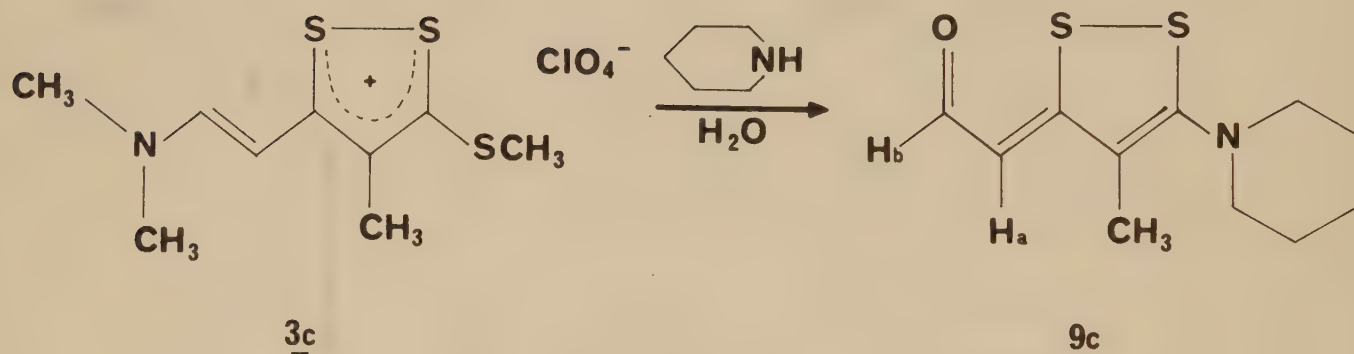


La configuration *cis* des hydrogènes **H_a** et **H_b** traduit la stabilisation de la molécule par interaction **N**----**S**.

Pour faciliter l'exposé et sans préjuger de la forme prédominante possible, nous nommerons les composés **7** comme des dérivés du dithia-1,6a S^{IV} aza-6 pentalène (83) .

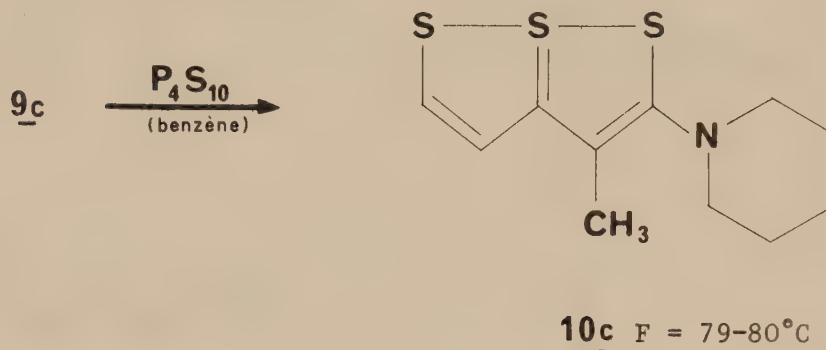
En opposant la N,N-diméthylamine aux sels **3**, on régénère simplement par déméthylation les (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3, **4**, avec de faibles rendements.

Dans les mêmes conditions, la pipéridine permet d'isoler une huile jaune pour laquelle nous proposons la structure **9**.



En effet, en RMN le signal du proton aldéhydique **H_b** se manifeste à $9,25 \cdot 10^{-6}$ et le couplage $J_{ab} = 2,2$ Hz est en faveur de la structure *S-cis*. Ces résultats sont bien caractéristiques de tels composés (67,78).

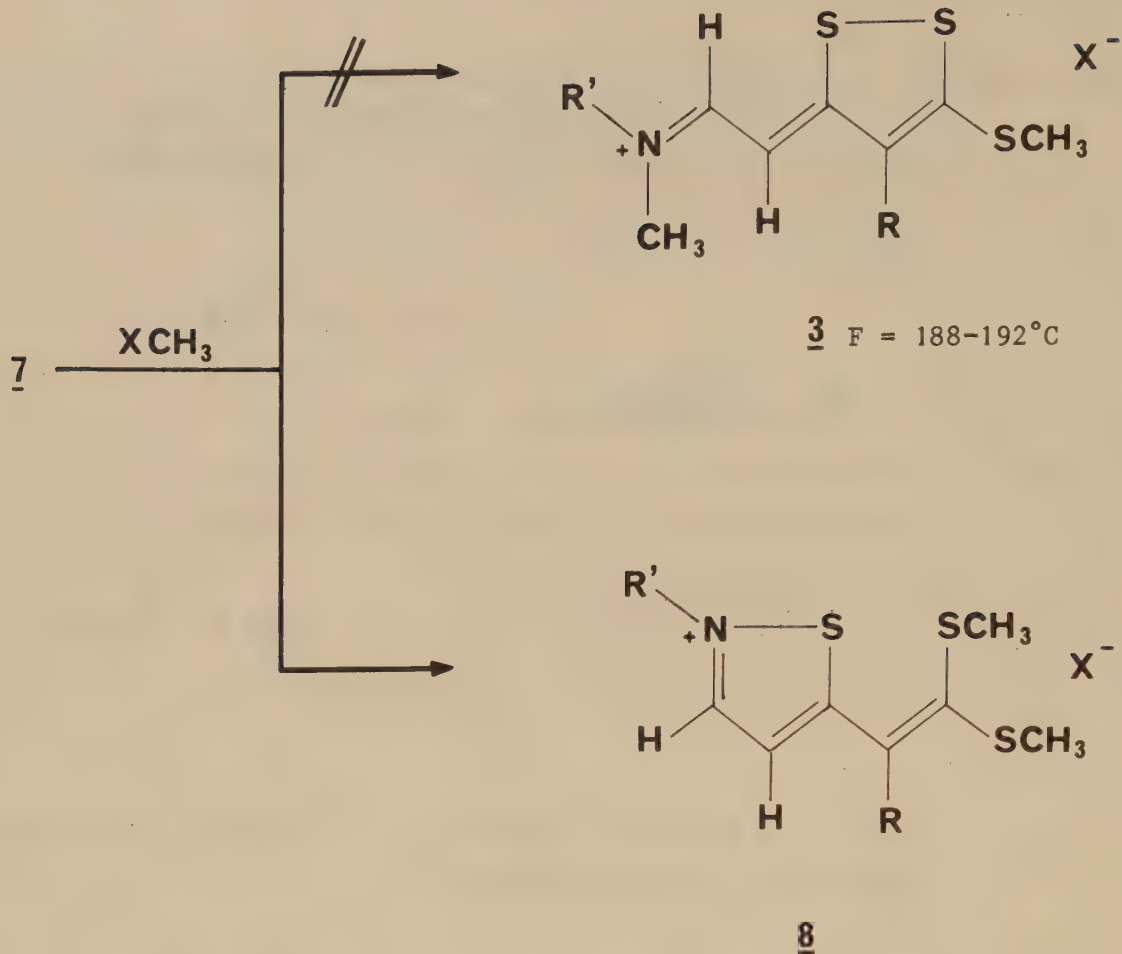
Par action du pentasulfure de phosphore, au sein du benzène bouillant, 9c conduit au trithiapentalène 10c.



L'analyse centésimale et le spectre de RMN sont en bon accord avec la formule ci-dessus.

3 - PERCHLORATES DE N-ALKYL (ou ARYL) [BIS(METHYLTHIO)-2,2 VINYL]-5 ISOTHIAZOLIUM, 8.

Nous avons étudié l'action de l'iodure de méthyle sur les dithiazapentalènes 7, en solution dans l'acétonitrile. Deux centres d'attaque semblent privilégiés : l'atome d'azote et l'atome de soufre conduisant respectivement aux composés 3 ou 8 isomères :

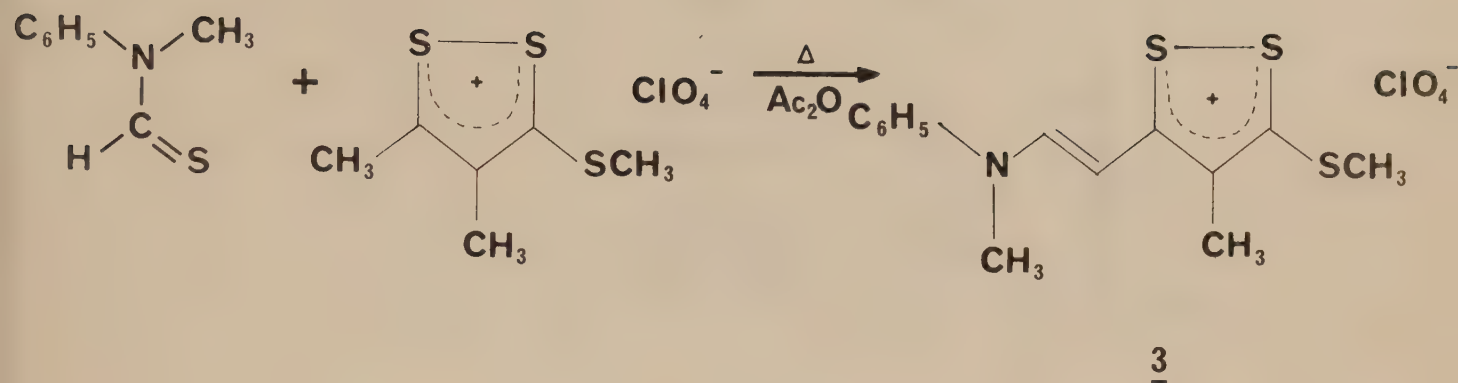


Dans le cas où $\text{R}' = \text{CH}_3$, l'indétermination est levée facilement. L'iodure est transformé en perchlorate par chauffage dans une solution acétique d'acide perchlorique. Le sel résultant est comparé à celui obtenu par condensation de la N,N-diméthylthioformamide sur le perchlorate de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium (78).

(3b: $\text{R} = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{ClO}_4$, $\text{F} = 245-250^\circ\text{C}$).

Les produits issus des deux voies ont des caractéristiques physiques différentes, ce qui permet d'écarter l'éventualité 3.

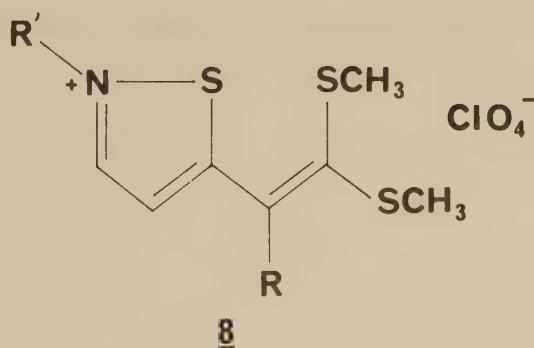
De même lorsque $\text{R}' = \text{Ar}$, le composé 3 pour $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{R} = \text{CH}_3$ est préparé de façon univoque par action de la N-méthyl N-phényl thioformamide sur le perchlorate de méthylthio-3 diméthyl-4,5 dithiole-1,2 ylium :



Ce dernier composé est différent de celui issu de l'action successive de l'iodure de méthyle et de l'acide perchlorique sur 7j.

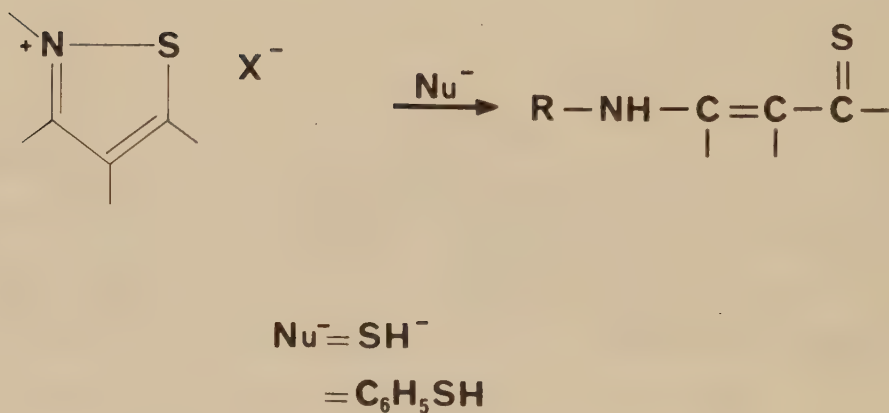
D'autre part, les spectres de RMN sont en bon accord avec la structure perchlorate de N-aryl[bis(méthylthio)-2,2 vinyl]-5 isothiazolium 8. Le couplage des protons vinyliques de 3 à 3,4 Hz impose une géométrie *cis*. Nous avons montré que les protons vinyliques correspondants des sels du type 3 étaient *trans* ($J = 12$ Hz)

Les iodures d'isothiazolium ont été transformés en perchlorates 8 (8b, 8i à 8l) plus stables et plus faciles à cristalliser.

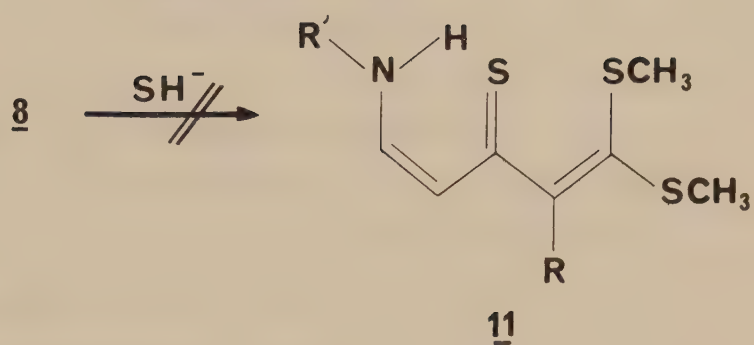


	R	R'	F°c
<u>8</u> _b	Cl	CH ₃	177-180
<u>8</u> _i	Cl	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	244-246
<u>8</u> _j	CH ₃	C ₆ H ₅	178-180
<u>8</u> _k	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	182-184
<u>8</u> _l	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	235-240

REID (85) et SYKES (86) ont étudié la sulfhydrolyse des sels d'isothiazolium par un nucléophile sulfuré : cette action conduit à un vinylogue de thioamide :



Nous avons tenté de mettre à profit cette propriété en faisant réagir l'hydrogénosulfure de sodium sur nos perchlorates d'isothiazolium 8. On pouvait espérer accéder aux composés 11.



Les sels d'isothiazolium 8 ne se comportent pas à l'égard de l'hydrogénosulfure de sodium comme on l'espérait. Le réactif régénère les dithiazapentalènes 7 par déméthylation d'un groupement méthylthio.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN A. 60A. Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne et les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les abréviations utilisés sont : (s) = singulet, (s. e.) = singulet élargi, (d) = doublet, (m) = multiplet.

La pureté des produits est éprouvée par chromatographie sur plaque (gel de silice G pour couches minces).

(N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3,4.

L'acétal diéthylique de la N,N-diméthylformamide est préparé selon (77) $Eb_{760} = 134-136^{\circ}C$.

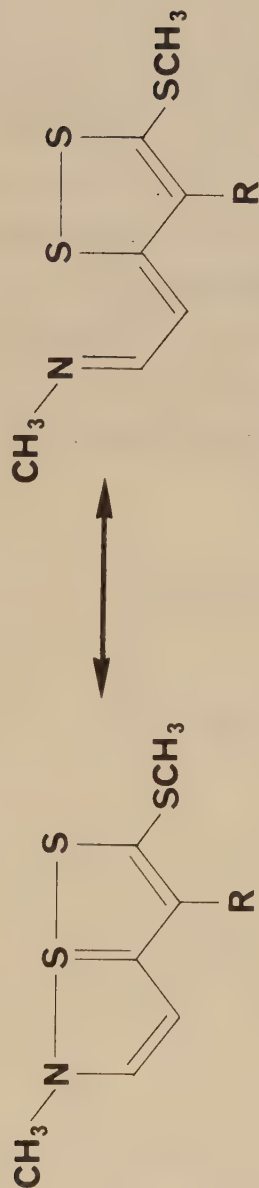
A 10 mmoles de méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 en solution dans 50 cm³ de benzène, on ajoute 12 mmoles d'acétal. Le mélange est chauffé à reflux du benzène pendant 1/2 h. Après refroidissement on purifie par chromatographie sur alumine désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène + acétate d'éthyle).

On achève la purification par cristallisation. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 75 à 80 %. Les caractéristiques des produits obtenus ont été données dans la première partie.

N-aryl (et *N*-méthyl) méthylthio-2 dithia-1,6a S^{IV} aza-6
pentalènes, 7.

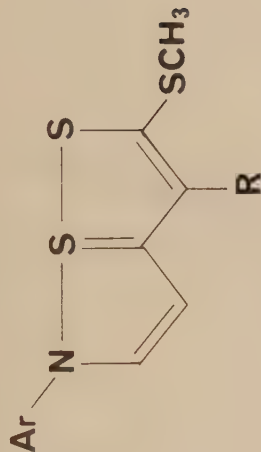
A 10 mmoles de perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 3 (78), en solution dans 50 cm³ de N,N-diméthylformamide, on ajoute un excès, soit 25 mmoles environ, d'amine. Après 1/2 h d'agitation magnétique à la température du laboratoire, on verse le mélange réactionnel dans l'eau et on extrait par du benzène. La solution benzénique est lavée par de l'acide chlorhydrique dilué, puis par de l'eau jusqu'à neutralité. Elle est ensuite séchée sur sulfate de sodium, concentrée et chromatographiée. La purification, suivie par chromatographie sur couche mince, nécessite souvent plusieurs chromatographies, en alternant alumine et silicagel comme adsorbants.

N-méthyl méthylthio-2 dithia-1,6a *S*^{IV} aza-6 pentalènes, **7**.



	R	F ^c	Rdt %	Analyse
7a	H	163-164	20	$C_7H_9NS_3$ Calc. % : C 41,34 H 4,46 N 6,89 S 47,31 Tr. 41,33 4,43 6,74 47,29
7b	Cl	118-119 puis 131-132	60	$C_7H_8ClNS_3$ Calc. % : C 35,35 H 3,39 N 5,89 S 40,45 Tr. 35,28 3,38 5,99 39,95
7c	CH ₃	130-131	60	$C_8H_{11}NS_3$ Calc. % : C 44,20 H 5,10 N 6,44 S 44,25 Tr. 44,26 5,25 6,64 44,20

Solvant de cristallisation : mélange benzène + éther de pétrole

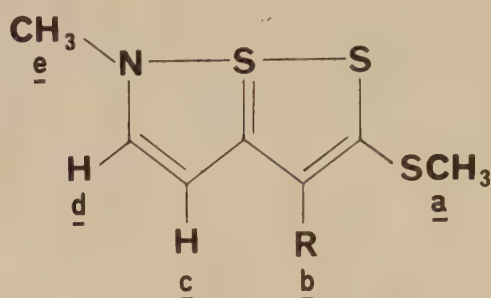


	R	Ar	F ^o C	Rdt%	Analyse
7d	H	C ₆ H ₅	99-101	25	C ₁₂ H ₁₁ NS ₃ Calc. % : C 54,30 H 4,18 N 5,28 S 36,24 Tr. 54,12 4,25 5,40 36,37
7e	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	114-115	12	C ₁₃ H ₁₃ NS ₃ Calc. % : C 55,87 H 4,69 N 5,01 S 34,42 Tr. 55,60 4,74 5,19 34,30
7f	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	123-126	10	C ₁₃ H ₁₃ NOS ₃ Calc. % : C 52,85 H 4,43 N 4,74 S 32,56 Tr. 52,72 4,53 4,81 32,63
7g	Cl	C ₆ H ₅	122-123	45	C ₁₂ H ₁₀ ClNS ₃ Calc. % : C 48,06 H 3,36 N 4,67 S 32,08 Tr. 47,98 3,42 4,71 31,87
7h	Cl	p-CH ₃ C ₆ H ₄	125-127	45	C ₁₃ H ₁₂ ClNS ₃ Calc. % : C 49,74 H 3,85 N 4,46 S 30,65 Tr. 49,53 4,26 4,60 30,51
7i	Cl	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	143-145	40	C ₁₃ H ₁₂ ClNOS ₃ Calc. % : C 47,33 H 3,67 N 4,25 S 29,16 Tr. 47,53 3,71 4,26 28,49
7j	CH ₃	C ₆ H ₅	119-121	20	C ₁₃ H ₁₃ NS ₃ Calc. % : C 55,87 H 4,69 N 5,01 S 34,42 Tr. 55,87 4,80 5,15 34,24
7k	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	124-126	20	C ₁₄ H ₁₅ NS ₃ Calc. % : C 57,29 H 5,15 N 4,77 S 32,78 Tr. 57,30 5,10 4,78 32,60
7l	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	138-140	35	C ₁₄ H ₁₅ NOS ₃ Calc. % : C 54,33 H 4,88 N 4,53 S 31,08 Tr. 54,38 4,96 4,52 31,14

Les spectres de RMN des N-aryl méthylthio-2 dithia-1,6a S^{IV} aza-6 pentalènes ont été enregistrés (solvant : CDCl₃).

Les signaux observés sont conformes aux structures proposées. Les singulets relatifs aux groupements méthylthio apparaissent vers $2,58 \cdot 10^{-6}$ - $2,63 \cdot 10^{-6}$; le couplage du système de deux doublets relatifs aux protons vinyliques est de 3,7 à 3,9 Hz.

Les spectres de RMN des composés 7a à 7c sont rassemblés dans le tableau suivant :



	δ déplacement chimique Solvant : CDCl ₃
<u>7a</u> R=H	2,60 10 ⁻⁶ (s) 3 H <u>a</u>
	3,60 " (s) 3 H <u>e</u>
	7,27 " (s) 1 H <u>b</u>
	6,80 " (d) 1 H <u>c</u>
	7,78 " (d)* 1 H <u>d</u> } J = 3,5 Hz
<u>7b</u> R=Cl	2,57 10 ⁻⁶ (s) 3 H <u>a</u>
	3,55 " (s) 3 H <u>e</u>
	7,01 " (d) 1 H <u>c</u>
	7,80 " (d)* 1 H <u>d</u> } J = 3,5 Hz
<u>7c</u> R=CH₃	2,38 10 ⁻⁶ (s) 3 H <u>b</u>
	2,61 " (s) 3 H <u>a</u>
	3,57 " (s) 3 H <u>e</u>
	6,75 " (d) 1 H <u>c</u>
	7,83 " (d)* 1 H <u>d</u> } J = 3,6 Hz

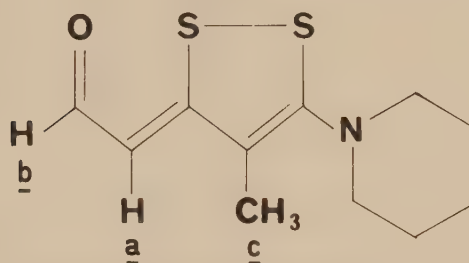
* En réalité chaque raie du doublet relatif au proton Hd se dédouble : en gamme 50, on mesure un couplage à travers l'azote de 0,6 Hz entre Hd et CH₃e.

(Méthyl-4 pipéridino-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanal 9.

On ajoute, en agitant, un excès de pipéridine à une solution de 10 mmoles de perchlorate de (N,N diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium dans 50 cm³ de N,N diméthylformamide. Après quelques minutes d'agitation, à la température du laboratoire, on verse le mélange réactionnel dans l'eau. On extrait par du benzène et lave la solution benzénique par de l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès d'amine, puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche la solution sur sulfate de sodium, concentre, chromatographie sur alumine, puis sur silicagel. La fraction jaune, assez fixée, est éluée par du benzène. On isole, avec un faible rendement, une huile jaune.

Spectre de RMN du (méthyl-4 pipéridino-5 dithiole-1,2 ylidène-3)

éthanal 9.

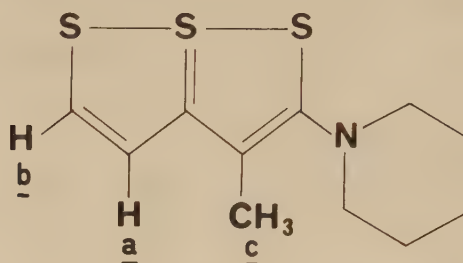


	δ déplacement chimique	
<u>9</u> (Solvant : CDCl ₃)	1,68 10 ⁻⁶ (s.e.)	} 10 H de la pipéridine
	3,01 10 ⁻⁶ à 3,30 10 ⁻⁶ (m)	
	2,07 10 ⁻⁶ (s)	
	6,40 10 ⁻⁶ (d) 1 H <u>a</u>	} J = 2,2 Hz
	9,25 10 ⁻⁶ (d) 1 H <u>b</u>	
		3 H <u>c</u>

Méthyl-3 pipéridino-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène 10.

On traite l'huile jaune précédente par un excès de pentasulfure de phosphore, au sein de benzène bouillant, pendant 1 h. La solution benzénique rouge décantée est concentrée et chromatographiée sur une colonne d'alumine désactivée par 5 % d'eau. L'élution par de l'éther de pétrole fournit des cristaux rouges fondant à 79-80°C (solvant de cristallisation : éther de pétrole). Rdt = 60 %.

Spectre de RMN du méthyl-3 pipéridino-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène
10.

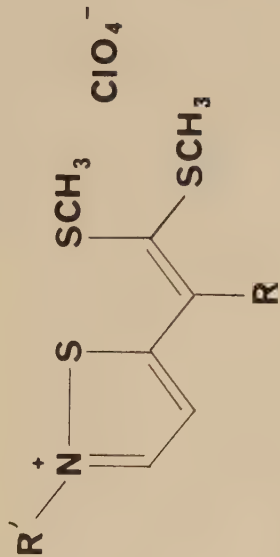


	δ déplacement chimique	
<u>10</u> (Solvant : CDCl ₃)	1,71 10 ⁻⁶ (s.e)	} 10 H de la pipéridine
	3,15 10 ⁻⁶ à 3,5 10 ⁻⁶ (m)	
	2,34 10 ⁻⁶	
	7,38 10 ⁻⁶ (d) 1 H <u>a</u>	} J = 6,9 Hz
	8,60 10 ⁻⁶ (d) 1 H <u>b</u>	

Perchlorates de N-alkyl(ou aryl) [bis(méthylthio)-2,2 vinyl]-5 iso-thiazolium, 8.

A une mmole de N-alkyl(ou aryl) méthylthio-2 dithia-1,6a S^{IV} aza-6 pentalène, en solution dans environ 20 cm³ d'acétonitrile, on ajoute un excès d'iodure de méthyle. On chauffe légèrement jusqu'à reflux et laisse reposer plusieurs heures à la température du labo-

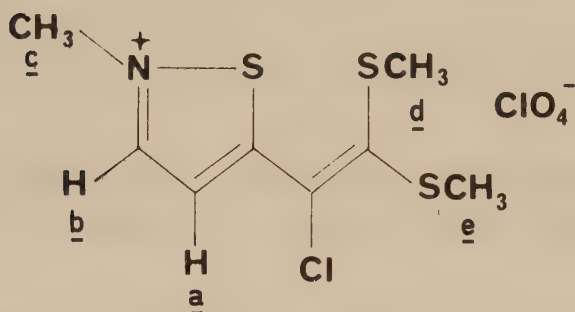
ratoire. L'adjonction d'éther sulfurique est nécessaire pour compléter la précipitation. Après filtration, l'iodure d'isothiazolium est transformé en perchlorate par dissolution dans une solution acétique d'acide perchlorique à ébullition. Le sel est précipité par refroidissement et addition d'éther sulfurique. On achève la purification par cristallisation dans l'acide acétique.



	R	R'	F ^c	Rdt %	Analyse
8b ⁻	Cl	CH ₃	177-180	85	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ NO ₄ S ₃ Calc. % : C 27,27 H 3,15 N 3,98 S 27,31 Tr. 27,24 4,17 27,07
8i ⁻	Cl	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	244-246	70	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ NO ₅ S ₃ Calc. % : C 37,84 H 3,40 N 3,15 S 21,65 Tr. 37,95 3,17 3,21 21,57
8k ⁻	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	182-184	70	C ₁₅ H ₁₈ ClNO ₄ S ₃ Calc. % : C 44,16 H 4,45 N 3,43 S 23,58 Tr. 44,02 4,27 3,65 23,50
8l ⁻	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	235-240	80	C ₁₅ H ₁₈ ClNO ₅ S ₃ Calc. % : C 42,49 H 4,28 N 3,30 S 22,69 Tr. 42,46 4,21 3,28 22,50

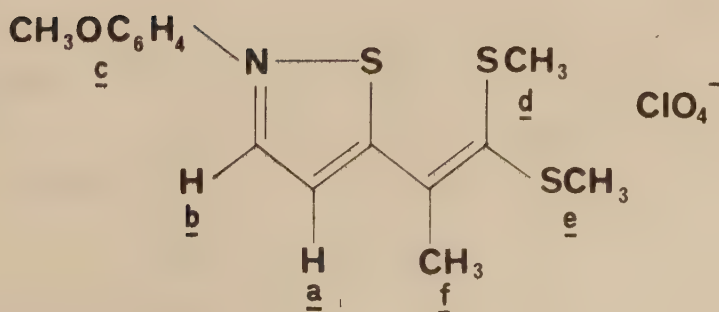
Les perchlorates d'isothiazolium sont peu solubles.
Néanmoins nous donnons l'interprétation RMN des sels **8b** et **8l**.

Spectre de RMN du perchlorate de N-méthyl [bis(méthylthio)-2,2
chloro-1 vinyl]-5 isothiazolium, **8b**.



	δ déplacement chimique
8b (Solvant : DMSO deutérié)	$2,58 \cdot 10^{-6}$ (s)
	et
	$2,71 \cdot 10^{-6}$ (s)
	$\left. \begin{array}{l} 2,58 \cdot 10^{-6} \text{ (s)} \\ 2,71 \cdot 10^{-6} \text{ (s)} \end{array} \right\} 3 \text{ H } \underline{d} + 3 \text{ H } \underline{c}$
	$4,18 \cdot 10^{-6}$ (s)
	$7,81 \cdot 10^{-6}$ (d)
	et
	$9,20 \cdot 10^{-6}$ (d)
	$\left. \begin{array}{l} 7,81 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \\ 9,20 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \text{ H } \underline{a} \\ 1 \text{ H } \underline{b} \end{array} \left. \begin{array}{l} 3 \text{ H } \underline{c} \\ \text{et} \end{array} \right\} J_{a,b} = 3 \text{ Hz}$

Spectre de RMN du perchlorate de N-p-anisyl [bis(méthylthio)-2,2
méthyl-1 vinyl]-5 isothiazolium, **8l**.



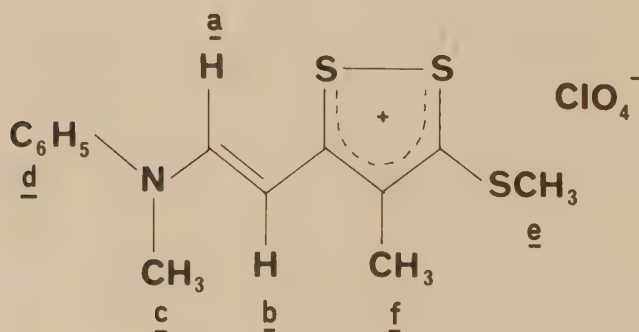
	δ déplacement chimique	
8l (Solvant : CF_3COOD)	2,59 10^{-6} (s) 3 H <u>f</u>	
	2,62 10^{-6} (s)	} 3 H <u>d</u> + 3 H <u>c</u>
	et 2,76 10^{-6} (s)	
	3,98 10^{-6} (s) 3 H de $-\text{OCH}_3$	
	7,20 10^{-6} et 7,62 10^{-6}	} 4 H du système AA'BB' de l'anisyle } $\Sigma J = 9,3 \text{ Hz}$
	7,62 10^{-6} (d) et 8,83 10^{-6} (d)	
	et 8,83 10^{-6} (d)	} 1 H <u>a</u> et 1 H <u>b</u> } $J_{a,b} = 3,4 \text{ Hz}$

Perchlorate de (N-méthyl N-phényl amino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, 3.

La N-méthyl N-phényl thioformamide est préparée par sulfuration de la formamide correspondante par le pentasulfure de phosphore au sein du benzène bouillant (87,88).

Une solution de 3 mmoles de perchlorate de diméthyl-4,5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium et un excès (15 mmoles) de N-méthyl N-phényl thioformamide, dans 15 cm³ d'anhydride acétique, sont chauffés pendant 30 mn. Après refroidissement, on achève la cristallisation par addition d'éther. La cristallisation dans l'acide acétique fournit des plaques marron-rouge fondant à 188-192°C. Rdt = 80 %.

Spectre de RMN du perchlorate de (N-méthyl N-phényl amino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, 3.



	δ déplacement chimique	
<u>3</u> (Solvant : DMSO deutérié)	2,21 10^{-6} (s) 3 H <u>f</u>	
	2,94 10^{-6} (s) 3 H <u>e</u>	
	3,68 10^{-6} (s) 3 H <u>c</u>	
	6,23 10^{-6} (d) 1 H <u>a</u>	$\left. \begin{array}{l} \text{et} \\ \text{et} \end{array} \right\} J_{a,b} = 13 \text{ Hz}$
	8,18 10^{-6} (d) 1 H <u>b</u>	
	7,50 10^{-6} (s) 5 H <u>d</u>	

CHAPITRE III

=====

SYNTHESE ET SULFHYDROLYSE DE CATIONS

(N-ACETYL N-ARYL)-3 (N',N'-DIMETHYLAMINO-2' VINYL)-5 DITHIOLE-1,2
IMINIUM-3 .

*

*

*

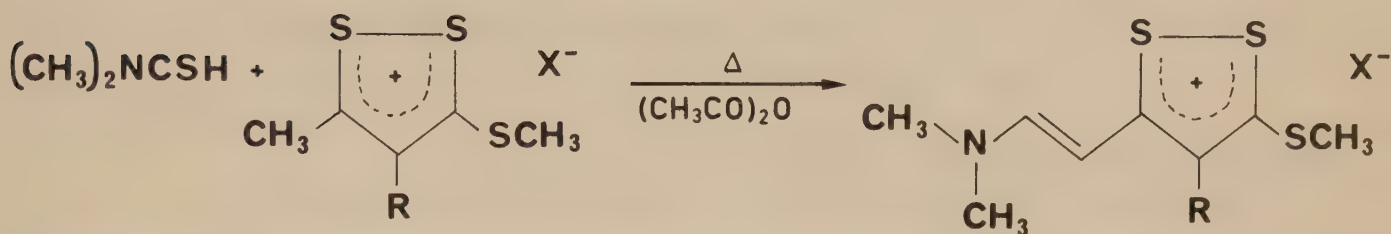
La condensation de la N,N diméthylthioformamide sur les sels de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3, substitués en position 5 du cycle dithiolique par un méthyle, fournit les sels de (N-acétyl N-aryl)-3 (N',N'-diméthylamino-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3. L'action de l'hydrogénosulfure de sodium sur ces sels conduit à des trithiapentalènes substitués en position 2 par un groupement aminé.

De plus, la condensation de l'anhydride acétique sur les sels de N-aryl dithiole-1,2 iminium-3, substitués en position 5 du cycle dithiolique par un méthyle, fournit les sels de (N-acétyl N-aryl)-3 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3.

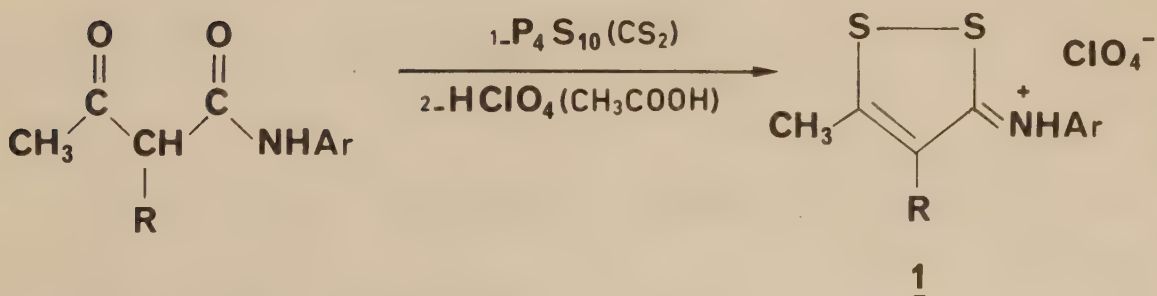
I - PERCHLORATES DE (N-ACETYL N-ARYL)-3 ALKYL-4 (N,N' DIMETHYLAMINO-2' VINYL)-5 DITHIOLE-1,2 IMINIUM-3,2.

1) Synthèse.

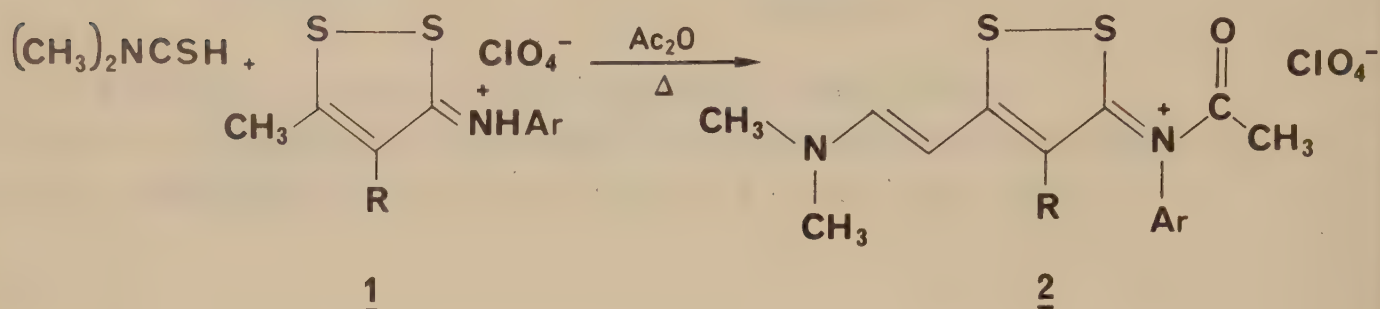
Nous avons précédemment mis en évidence la réactivité de la N,N diméthylthioformamide à l'égard des sels de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, substitués en 5 du cycle dithiolique par un groupement méthyle :



Nous nous sommes proposée d'étendre cette réaction à des perchlorates de N-aryl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 originaux synthétisés au laboratoire à partir de N-aryl oxo-3 butanamides (89,90).



Nous avons opposé la N,N-diméthylthioformamide aux sels 1 en solution dans l'anhydride acétique à ébullition. La réaction attendue a bien lieu mais elle s'accompagne de la fixation d'un groupement acétyle sur l'azote du sel d'iminium.



La purification des composés 2 n'a pas été aisée ; elle nécessite plusieurs cristallisations dans l'éthanol. Certains sels n'ont d'ailleurs pu être cristallisés (cas des sels où **Ar** est un substituant phényle).

Le tableau suivant rassemble les composés 2 que nous avons préparés :

	R	Ar	F°C
<u>2a</u>	H	C ₆ H ₅	non isolé
<u>2b</u>	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	205-208
<u>2c</u>	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	228-231
<u>2d</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	?
<u>2e</u>	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	214-217
<u>2f</u>	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	157-159
<u>2g</u>	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	non isolé

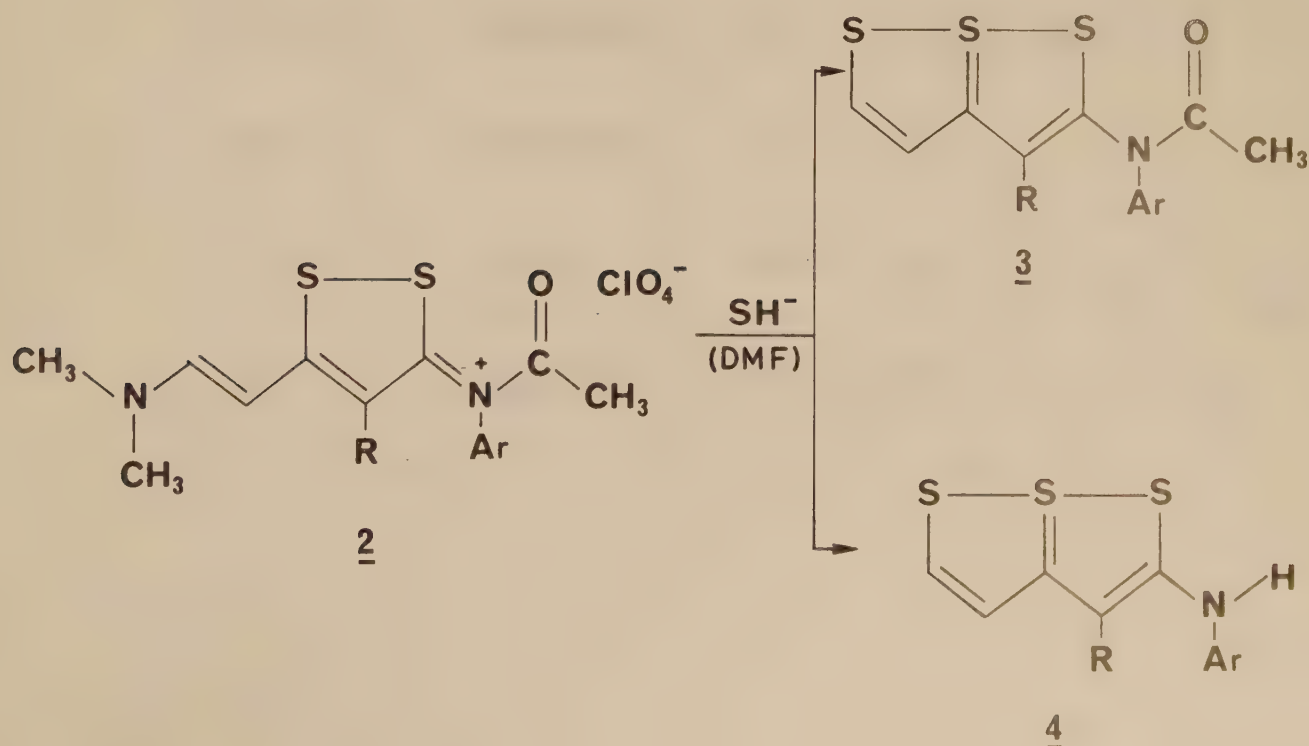
2) Spectres de RMN.

Pour les sels 2 en solution dans le diméthylsulfoxyde deutérié, on observe un système de deux doublets relatifs aux protons vinyliques avec un couplage de 12 Hz (configuration *trans*). On observe un seul signal pour les deux méthyles liés à l'azote aussi bien en solution dans ce solvant que dans l'acide trifluoroacétique.

II - ACTION DE L'HYDROGENOSULFURE DE SODIUM SUR LES PERCHLORATES 2 DANS LA DIMETHYLFORMAMIDE.

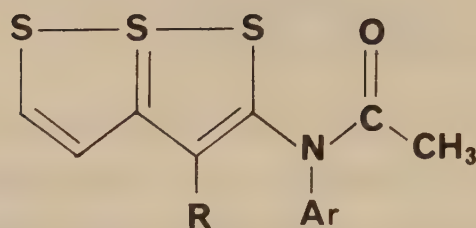
Nous avons mis à profit nos résultats antérieurs (78) et ceux de la littérature (63), en opposant l'hydrogénosulfure de sodium aux sels 2 en solution dans la diméthylformamide.

Cette réaction fournit bien les trithiapentalènes 3 attendus, substitués en position 2 par le groupement amino N-acétyle. Dans certains cas, nous avons observé la formation d'un deuxième trithiapentalène 4, résultant de l'hydrolyse du groupement acétyle porté par l'azote.



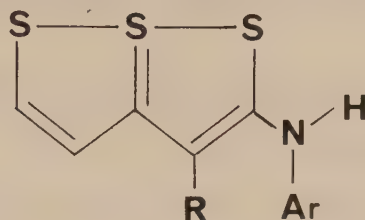
Les composés obtenus ont été séparés par chromatographie sur alumine désactivée par 5 % d'eau.

(N-ACETYL N-ARYLAMINO)-2 ALKYL-3 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES, 3.



	R	Ar	Fc
<u>3a</u>	H	C ₆ H ₅	148-150
<u>3b</u>	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	177-178
<u>3c</u>	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	158-160
<u>3d</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	175-176
<u>3e</u>	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	134-135

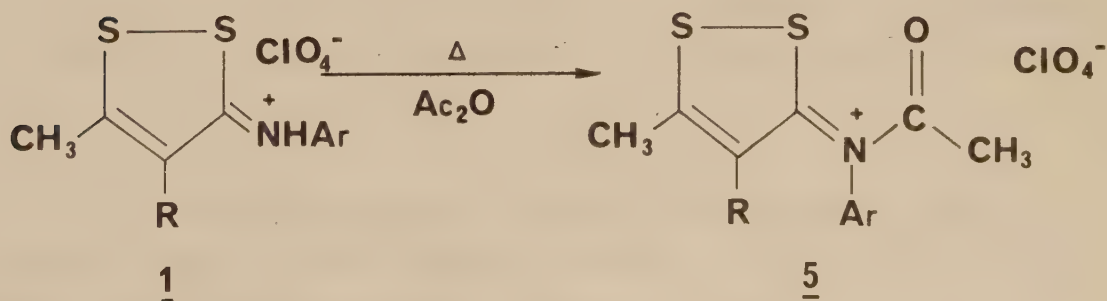
N-ARYLAMINO-2 ALKYL-3 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES, 4.



	R	Ar	Fc
<u>4b</u>	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	185-187
<u>4c</u>	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	223-227

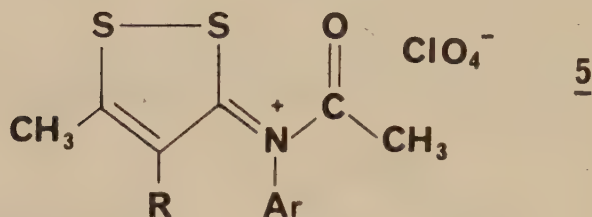
III - ACTION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE SUR LES SELS DE N-ARYL METHYL-5 DITHIOLE-1,2 IMINIUM-3, 1.

Les réactions précédentes entre diméthylthioformamide et sels d'iminium, dans l'anhydride acétique, s'accompagnant de la fixation d'un groupement acétyle, nous avons voulu nous assurer qu'il s'agissait d'une réaction propre au groupement acétyle. Nous avons fait réagir l'anhydride acétique sur le perchlorate de N-aryl iminium, 1.



Cette réaction fournit les perchlorates de (N-acétyl N-aryl)-3 alkyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3,5.

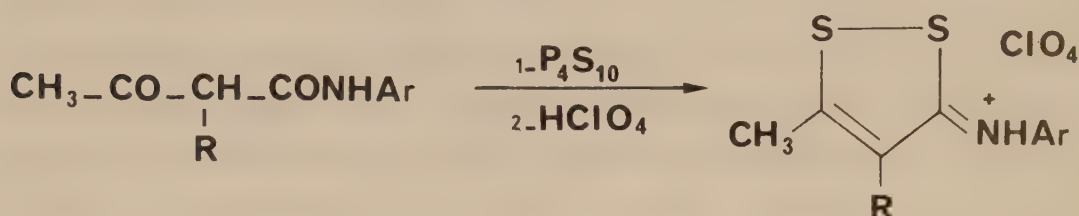
Ils se présentent sous forme de cristaux roses, purifiés dans un mélange éthanol-benzène + éther.



	R	Ar	F ^c
<u>5b</u>	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	161-162
<u>5c</u>	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	132-134

PARTIE EXPERIMENTALE

Les perchlorates de N-aryl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3,1 de départ ont été préparés selon une technique mise au point par DUGUAY (89) : sulfuration des amides β carbonylées.



.Les amides β carbonylées ont été préparées le plus souvent par condensation de quantités équimoléculaires d'ester β carbonylé et d'amine aromatique (91,92,93) . L'accès aux N-aryl oxo-3 butanamides substituées en position 2 est toutefois plus aisé par action d'halogénures d'alkyle sur les dérivés sodés des N-aryl oxo-3 butanamides.

L'action de l'aniline, la p-toluidine et la p-anisidine sur l'acétylacétate d'éthyle fournit respectivement l'acétylacétanilide fondant à 86°C, l'acétylacétotoluidide fondant à 95°C et l'acétylacétoanisidide fondant à 115-116°C.

.Le méthyl-2 oxo-3 butanoate d'éthyle (Eb = 187°C) et l'éthyl-2 oxo-3 butanoate d'éthyle (Eb = 190°C) ont été préparés par alkylation de l'halogénure d'alkyle correspondant sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle.

La condensation de l'aniline conduit respectivement à la N-phényl méthyl-2 oxo-3 butanamide fondant à 138-139°C(94)et à la N-phényl éthyl-2 oxo-3 butanamide fondant à 105°C (94).

La N,N-diméthylthioformamide a été obtenue par sulfuration de la N,N-diméthylformamide par le pentasulfure de phosphore dans du benzène à ébullition (63,76).

Perchlorates de (N-acétyl N-aryl)-3 alkyl-4 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3, 2.

Ils ont été préparés selon le même mode opératoire : une solution de 10 mmoles de perchlorate de N-aryl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 et 50 mmoles de N,N-diméthylthioformamide dans environ 30 cm³ d'anhydride acétique est portée à reflux pendant 5 mn. Après refroidissement, on ajoute environ 250 cm³ d'éther sulfurique. L'huile brune épaisse qui décante est reprise par de l'éthanol. Par refroidissement, le perchlorate 2 attendu cristallise. La purification nécessite plusieurs recristallisations. Les sels 2 qui n'ont pu être cristallisés après divers essais dans des solvants différents, ont été utilisés bruts dans les réactions suivantes.

Le tableau I rassemble les caractéristiques des perchlorates ainsi préparés.

(N-acétyl N-arylamino)-2 alkyl-3 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes, 3, et N-arylamino-2 alkyl-3 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes, 4.

On ajoute 25 cm³ d'une solution aqueuse d'hydrogénosulfure de sodium 2 M à 5 mmoles de sel 2 en solution dans environ 25 cm³ de diméthylformamide. Après quelques minutes d'agitation à la température du laboratoire, on verse le mélange réactionnel dans l'eau. On extrait la phase aqueuse trois fois par du benzène. Les extraits benzéniques sont réunis et la solution rouge obtenue est séchée sur sulfate de sodium. Après concentration le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine. L'élution par du benzène fournit les trithiapentalènes 3 et 4. La séparation et la purification sont souvent difficiles et nécessitent parfois plusieurs chromatographies. On contrôle et suit la purification de ces composés à l'aide de la chromatographie ana-

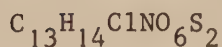
lytique en couche mince (silicagel). Enfin on achève la purification des cristaux par cristallisation dans le cyclohexane.

Les tableaux II et III rassemblent les caractéristiques des trithiapentalènes originaux préparés par cette méthode.

Perchlorates de (N-acétyl N-aryl)-3 alkyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3,5.

A 1 mmole de composé **1** on ajoute 5 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange, chauffé au bain-marie durant 10 mn, prend une teinte rouge violet pâle. Après refroidissement, adjonction lente d'éther, obtention de cristaux rose que l'on purifie dans un mélange benzène + éthanol ; l'adjonction d'éther est nécessaire pour compléter la précipitation.

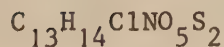
.Le perchlorate de (N-acétyl N-p-anisyl)-3 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 est obtenu avec un rendement de 87 % et présente un PF de 132-134°C.



Analyse Calc. % : C 41,10 H 3,71

Tr. : 41,05 3,61

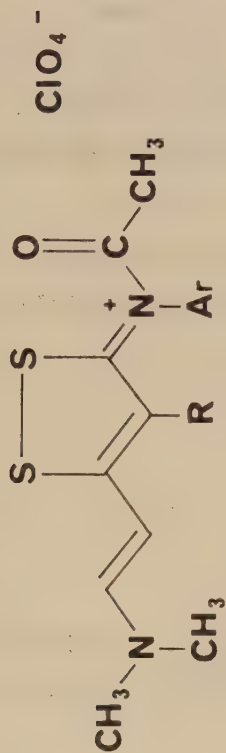
.Le perchlorate de (N-acétyl N-p-tolyl)-3 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 est obtenu avec un rendement de 85 % et présente un PF de 161-162°C.



Analyse Calc. % : C 42,92 H 3,87 N 3,85

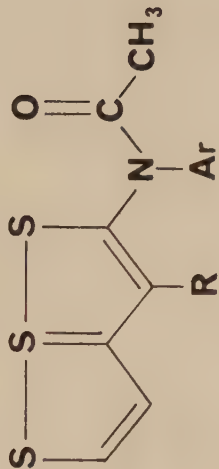
42,46 3,87 4,12

TABLEAU I - PERCHLORATES DE (N-ACETYL N-ARYL)-3 ALKYL-4 (N',N'-DIMETHYLAMINO-2 VINYL)-5 DITHIOLE-1,2 IMINIUM-3,2.



	R	Ar	F.C	Analyse	
2a	H	C ₆ H ₅	205-208	Non isolé (utilisé brut)	
2b	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄		C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O ₅ S ₂	Calc. % : C 45,87 H 4,57 N 6,69
				Tr.	45,93 4,45 6,47
2c	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	228-231	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O ₆ S ₂	Calc. % : C 44,18 H 4,40 N 6,44 S 14,74
				Tr.	44,14 4,57 6,50 14,73
2d	CH ₃	C ₆ H ₅	?	C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂ O ₅ S ₂	Calc. % : C 45,87 H 4,57 N 6,69 S 15,30
				Tr.	47,29 4,66 5,73 17,61
					47,43 4,46 5,89 17,97
2e	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	214-217	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₅ S ₂	Calc. % : C 47,16 H 4,89 N 6,47 S 14,81
				Tr.	47,05 4,78 6,20 14,84
2f	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	157-159	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₆ S ₂	Calc. % : C 45,48 H 4,71 N 6,24 S 14,28
				Tr.	45,31 4,86 6,01 14,35
2g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅			45,34 4,67 6,33 14,35
				Non isolé (utilisé brut)	

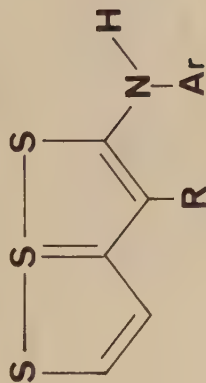
TABLEAU II - (N-ACETYL N-ARYL)-2 ALKYL-3 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES, 3.



	R	Ar	F°C	Rdt %	Analyse	
<u>3a</u>	H	C ₆ H ₅	148-150	15	C ₁₃ H ₁₁ NOS ₃	Calc. % : C 53,21 H 3,77 N 4,77 S 32,78 Tr. 53,08 3,57 4,68 32,95
<u>3b</u>	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	177-178	33	C ₁₄ H ₁₃ NOS ₃	Calc. % : C 54,69 H 4,26 N 4,56 S 31,29 Tr. 54,69 4,34 4,63 31,27
<u>3c</u>	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	158-160	25	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S ₃	Calc. % : C 51,98 H 4,05 N 4,33 S 29,74 Tr. 52,54 3,98 29,07
<u>3d</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	175-176	40	C ₁₄ H ₁₃ NOS ₃	Calc. % : C 54,69 H 4,26 N 4,55 S 31,29 Tr. 54,73 4,12 4,50 31,08
<u>3e</u>	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	134-135	25	C ₁₅ H ₁₅ NOS ₃	Calc. % : C 56,04 H 4,70 N 4,36 S 29,92 Tr. 56,99 4,93 4,49

N.B : Pour les composés 3 les rendements ont été calculés par rapport aux perchlorates de N-ARYL METHYL-5 DITHIOLE-1,2 IMINIUM-3,1.

TABEAU III - N-ARYLAMINO-2 ALKYL-3 TRITHIA-1,6,6a S^{IV} PENTALENES, 4.



	R	Ar	F° C	Rdt %	Analyse				
4b	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	185-187	5	C ₁₂ H ₁₁ NS ₃	Calc. % : C 54,30 H 4,18 N 5,28 S 36,24			
						Tr. 54,00 4,37 5,12 35,75			
4c	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	223-227	5	C ₁₂ H ₁₁ NOS ₃	Calc. % : C 51,21 H 3,94 N 4,98 S 34,18			
						Tr. 51,07 3,96 4,74 33,85			
4g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	123-125	5	C ₁₃ H ₁₃ NS ₃	Calc. % : C 55,87 H 4,69 N 5,01 S 34,42			
						Tr. 55,69 4,62 4,92 34,34			

N.B : Pour les composés 4 les rendements ont été calculés par rapport aux perchlorates de N-ARYL METHYL-5 DITHIOLE-1,2 IMINIUM-3,1.

TABLEAU IV - SPECTRES DE RMN DES TRITHIAPENTALENES.

		H_a	H_b	R	R'	Ar
$4g$		8,62 (d) J = 6,5 Hz		1,32 (t) 3 H $\underline{d}$ 2,97 (q) 2 H $\underline{c}$ J = 7,5 Hz	7,32 à 7,83 (m)	$\begin{pmatrix} \underline{b} \\ 7 \text{ H } \underline{e} \\ \underline{f} \end{pmatrix}$
$3a$		7,75 et 8,98 (2 d) J = 6,2 Hz		8,32 (s) 1 H $\underline{c}$	2,06 (s) 3 H $\underline{e}$	7,33 à 7,70 (m) 5 H $\underline{d}$
$3d$		7,92 et 9,26 (2 d) J = 6,5 Hz		2,33 (s) 3 H $\underline{c}$	2,12 (s) 3 H $\underline{e}$	7,4 (s) 5 H $\underline{d}$
$3e$		7,78 et 9,12 (2 d) J = 6,5 Hz		2,32 (s) 3 H $\underline{c}$	2,07 (s) 3 H $\underline{e}$	7,10 (s) 4 H $\underline{d}$ 2,46 (s) 3 H $\underline{de}$ -CH ₃ -p.

CHAPITRE IV

=====

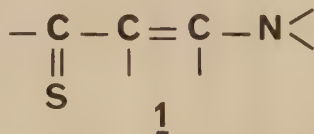
ARYLAMINO-4 BUTENE-3 THIONES-2 .
AMINO-4 ET ARYLAMINO-4 PENTENE-3 THIONES .

*

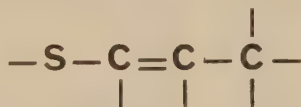
*

*

L'intérêt des vinylogues de thioamides 1



comme intermédiaires de synthèse est apparu récemment. Ils permettent entre autres, de bâtir des hétérocycles sulfurés à 5 et 6 chaînons par apport du motif :

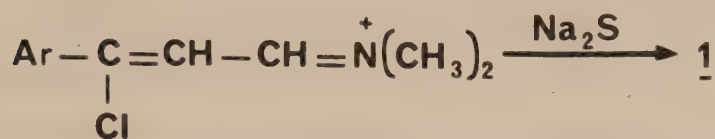


et ce, avec généralement de bons rendements (95).

Le laboratoire a particulièrement étudié la synthèse des vinylogues N-substitués et N,N disubstitués dans lesquels le groupement thiocarbonyle est lié soit à un substituant aromatique, soit à un substituant styrylique. On trouvera les développements correspondants en se reportant à la référence (96).

En série thioaroylée J. LIEBSCHER et H. HARTMANN (97) ont aussi obtenu des vinylogues par action du sulfure de sodium sur les

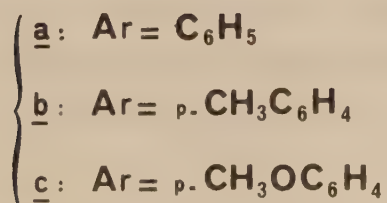
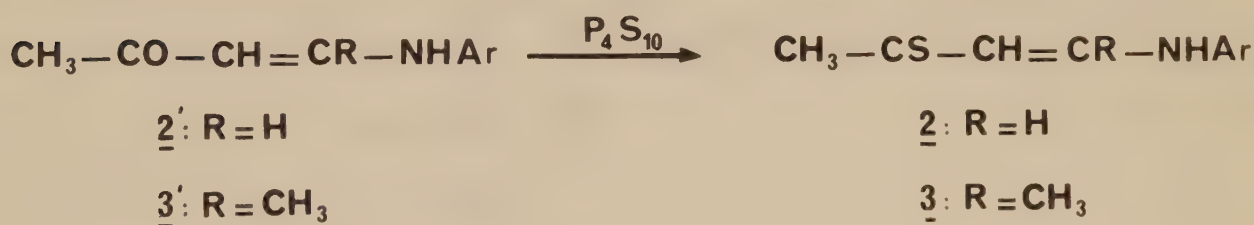
sels de N-(aryl-3 chloro-3 allylidène) diméthylammonium.



Les premiers vinylogues comportant un groupement aliphatique relié au thiocarbonyle ont été décrits par K. KAMIENSKA-TRELA, U. DABROWSKA et J. DABROWSKI (98). Un autre mémoire (99) est consacré à leurs spectres de RMN.

I - SYNTHÈSE DES ARYLAMINO-4 BUTÈNE-3 THIONES-2 et des ARYLAMINO-4 PENTÈNE-3 THIONES-2.

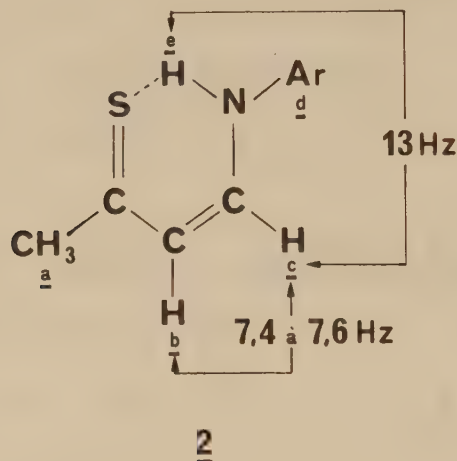
Les arylamino-4 butène-3 thiones-2, 2, et les arylamino-4 pentène-3 thiones-2, 3, sont obtenues en traitant les vinylogues d'amides correspondants 2' et 3' par le pentasulfure de phosphore en solution benzénique à température ambiante.



La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince. Les rendements, variables suivant la nature des substituants (11 à 45 %), semblent difficiles à améliorer. Un excès de pentasulfure de phosphore, une élévation de la température ou un allongement du temps de réaction font baisser les rendements par formation de polymères. L'emploi de sulfure de carbone comme solvant diminue le temps de réaction mais n'augmente pas le rendement. Les vinylogues de thioamides 2 et 3 sont stables. Ils sont cristallisés dans l'éther de pétrole et se présentent sous forme de cristaux orangés.

II - SPECTRES DE RMN.

Les spectres de RMN permettent de préciser la configuration des composés 2 et 3. Les conclusions sont semblables à celles obtenues dans les séries homologues thioaroylées (49, 58, 59). Pour **R=H**,



le couplage des protons éthyléniques $7,4 < J_{Hb-Hc} < 7,6$ Hz impose une disposition *cis* (ou Z) entraînant la chélation de l'hydrogène lié à l'azote par l'atome de soufre. Le déplacement chimique de l'hydrogène aminé vers les champs faibles est en effet important : $14,85$ à $15,17 \cdot 10^{-6}$ pour les composés 2.

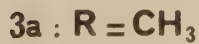
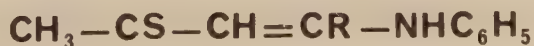
Des valeurs analogues : $14,85$ à $15,01 \cdot 10^{-6}$ Hz permettent d'assigner la même configuration *cis* aux composés 3. Relativement aux composés 2 le couplage $J_{\text{Hc-He}}$ égal à 13 Hz est en accord avec les dispositions *trans* des protons correspondants par rapport à la liaison **C-N**.

Dans les spectres des composés 3, les attributions de deux singulets d'intensité 3 aux deux méthyles situés en 1 et en 5 ne posent pas de problème. Pour les composés 2, le méthyle situé en 1 (unique méthyle de 2a) révèle un signal protonique entre $2,63$ et $2,65 \cdot 10^{-6}$. Ceci permet d'attribuer également le signal situé à $2,57$ - $2,58 \cdot 10^{-6}$ des composés 3 aux protons du thioacyle ; le signal plus déplacé vers les champs forts : $2,10$ à $2,14 \cdot 10^{-6}$ est alors relatif aux hydrogènes du méthyl vinylique.

La différence des déplacements chimiques est nettement amoindrie en série oxygénée 3' : $2,07$ - $2,08 \cdot 10^{-6}$ vraisemblablement pour les hydrogènes de l'acyle (par comparaison avec 2' : $2,12$ à $2,16 \cdot 10^{-6}$) et $1,93$ à $1,98 \cdot 10^{-6}$ pour les hydrogènes du méthyle vinylique. Ces résultats sont conformes à l'observation faite antérieurement par PAQUER et VIALLE sur les thiocétones aliphatiques et cyclaniques (100) : le remplacement de l'oxygène du carbonyle par un atome de soufre provoque un déplacement vers les champs faibles du signal des hydrogènes du méthyle en α de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-6}$.

III - SPECTRES DE MASSE.

Les spectres de masse de deux vinylogues de thioamides 2a et 3a ont été étudiés :



Les intensités relatives des principaux fragments sont consignées dans le tableau suivant :

	M(1%)
2a R = H	177(96), 176(19), 162(18), 145(8), 144(69), 143(23), 130(11), 129(11), 128(12), 118(7), 117(8), 115(8), 104(10) 100(100), 91(8), 86(11), 78(12), 77(60), 68(18), 59(18), 51(32), 45(8).
3a R = CH₃	191(41), 190(17), 176(13), 158(20), 157(9), 143(13) 130(4), 118(10), 115(10), 114(100), 100(5), 93(8), 82(14), 77(42), 59(18), 51(18), 45(5).

Bien qu'il semble difficile de donner un schéma de fragmentation complet, on remarque que les spectres ont un certain nombre de points communs caractéristiques.

Le pic moléculaire, d'abondance importante, n'est pas le pic de base. Dans les deux cas le pic de base correspond à l'ion (M-77)⁺ et résulte de la perte du radical C₆H₅[•] lié à l'azote.

L'ion moléculaire peut aussi éliminer SH[•]. Il paraît difficile de se prononcer sur l'origine de l'hydrogène.

Dans la série oxygénée correspondante (101) les auteurs se sont heurtés à la même difficulté pour l'ion (M-OH)⁺. On peut toutefois exclure l'hydrogène vinylique : des essais en cours sur des échantillons deutériés dans cette position le confirment.

Pour le composé **3a** (**R = CH₃**), il y a aussi départ de SH[•] mais on doit remarquer que l'abondance de l'ion résultant est inférieur au tiers de l'abondance observée lorsque **R = H**.

La position 4 pourrait donc éventuellement fournir une partie de l'hydrogène. Il paraît aussi normal d'envisager la cession de l'hydrogène par l'azote, mais le travail en cours nous a montré que lorsque l'azote ne comporte pas d'hydrogène, la perte de SH⁺ est si importante que M-SH⁺ est le pic de base. Ce pic de base demeure lorsque le thiocarbonyle est substitué par un groupement aromatique, ce qui semble exclure la fourniture de l'hydrogène par le méthyle.

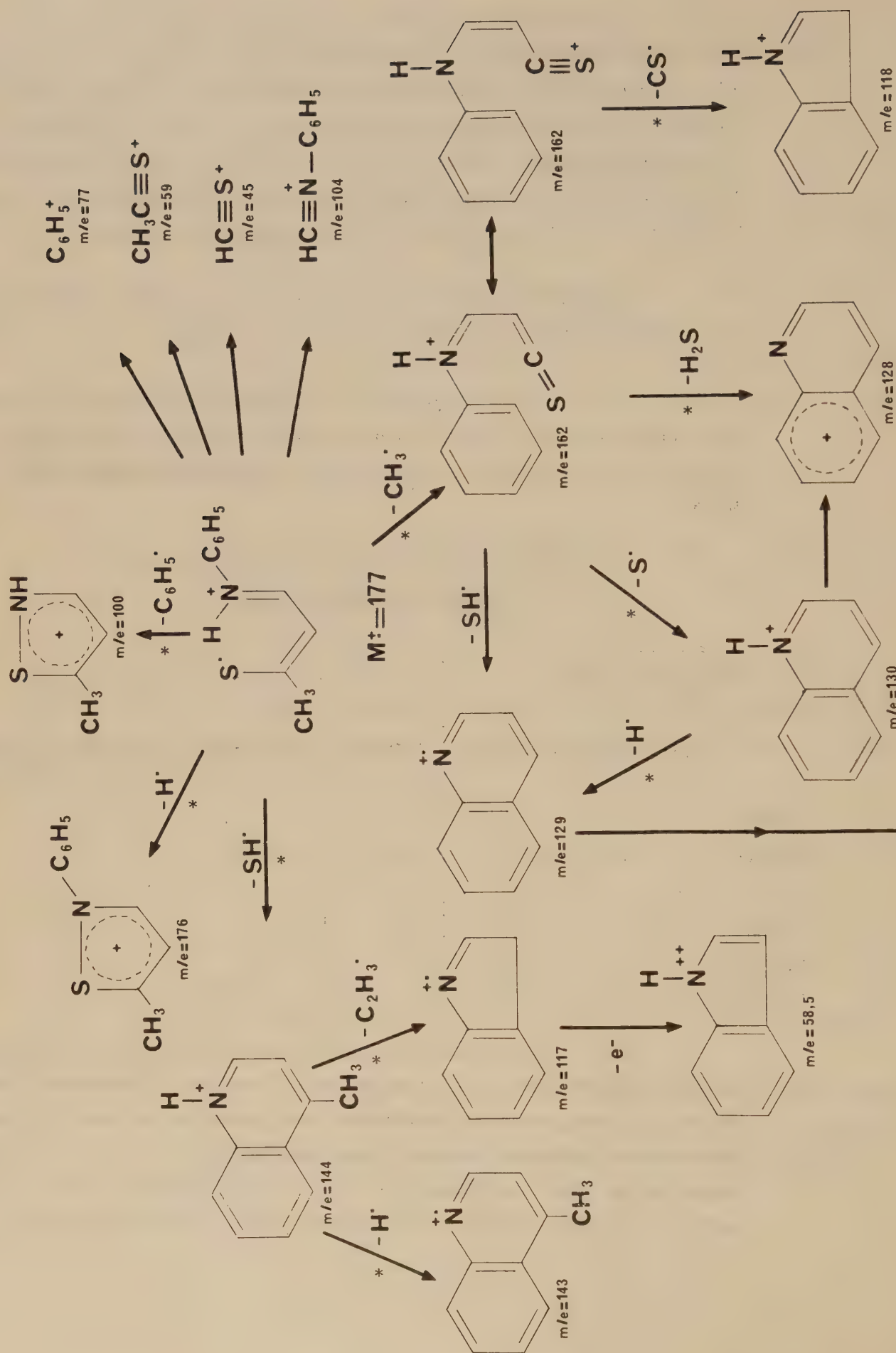
La perte de ce méthyle en α du thiocarbonyle semble être à l'origine d'un autre processus de fragmentation.

Enfin, comme on pouvait s'y attendre dans de tels composés, on trouve à m/e = 45, m/e = 59 et m/e = 77 les pics correspondant respectivement aux ions caractéristiques, HC≡S⁺, CH₃C≡S⁺ et C₆H₅⁺.

Intensités relatives des ions obtenus par perte
de divers fragments de M⁺

Fragments perdus					% de fragments caractéristiques			
	H ⁺	CH ₃ ⁺	SH ⁺	C ₆ H ₅ ⁺	HC≡S ⁺	CH ₃ C≡S ⁺	RC≡N ⁺ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ⁺
2a R=H	19	18	69	100	8	18	R = H 10	60
3a R=CH ₃	17	13	20	100	5	18	R = CH ₃ 10	42

Nous espérons publier prochainement une étude d'ensemble de la fragmentation des vinylogues de thioamides. Ne disposant pas encore de renseignements suffisants, nous nous contenterons ici de proposer un schéma succinct qui tient compte à la fois de la filiation suggérée par les ions métastables et de rapprochements faits à partir de travaux relatifs aux dérivés oxygénés homologues (101).

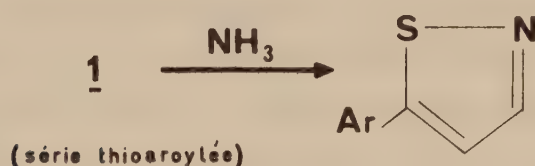


Une transition confirmée par un pic métastable est marquée d'un astérisque.

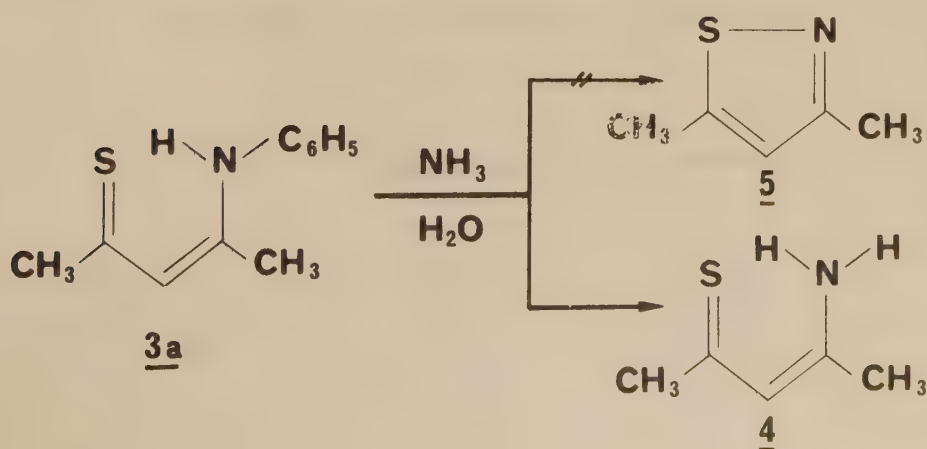
IV - ACTION DE L'AMMONIAC SUR L'ANILINO-4 PENTENE-3 THIONE-2 :
AMINO-4 PENTENE-3 THIONE-2.

Il a été établi au laboratoire que les vinylogues de thioamides se prêtent bien aux réactions de transamination (49,58). En solution éthanolique, les arylamines provoquent des transaminations généralisées : elles se substituent aux alkylamines et s'échangent facilement entre elles dans les arylaminopropènethiones. Les échanges d'alkylamines ainsi que les substitutions arylamines-alkylamines sont en cours d'étude.

Par ailleurs, M. BARD (102) a montré que l'action de l'ammoniac sur les vinylogues de thioamides conduit aux aryl-5 isothiazoles avec de bons rendements.



Par action de l'ammoniac aqueux sur l'anilino-4 pentène-3 thione-2, nous avons isolé une huile jaune qui semble résulter d'une transamination et à laquelle nous attribuons la structure amino-4 pentène-3 thione-2,4, plutôt que diméthyl-3,5 isothiazole,5.



D'après la référence (102), il semble que l'addition de soufre à l'ammoniac aqueux soit indispensable à la cyclisation en isothiazole.

L'analyse centésimale correspond bien à la formule brute C_5H_9NS . Les teneurs des divers éléments n'étant toutefois pas très éloignées pour les deux structures envisagées, nous avons accordé la plus grande attention aux spectres de masse, de RMN et IR.

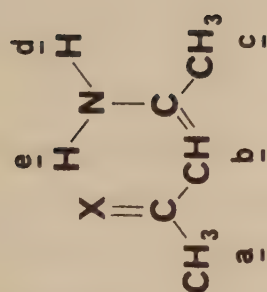
En spectrométrie de masse, l'établissement de la formule brute de l'ion moléculaire ($M_{cal} = 115,04556$) donne bien C_5H_9NS .

On observe aussi à $m/e = 113$ un pic abondant qui pourrait correspondre à l'isothiazole 5. La proportion 115/113 varie au cours du temps pour un même échantillon : il s'agit probablement de la formation d'isothiazole à partir de 4 dans la source du spectrographe.

Il est intéressant de comparer les spectres de masse des produits 3a, 4 et 5 (103,104). Dans le spectre de 4 (que nous pouvons considérer comme un mélange 4+5 sous l'impact électronique), par soustraction des pics relatifs à 5, nous notons les ions de plus grande abondance à $m/e = 100,82$ et 59. Vraisemblablement, ces masses correspondent respectivement aux ions $(M-CH_3)^+$, $(M-SH)^+$ et $CH_3C \equiv S^+$.

Comme on l'a vu précédemment, ces ions sont caractéristiques d'une structure de type 4.

Nous donnons, ci-après, les spectres de RMN de l'amino-4 pentène-3 thione-2, 4, et d'un échantillon d'amino-4 pentène-3 one-2, 4', que nous avons préparé par ailleurs (105).



δ déplacement chimique

$1,85 \cdot 10^{-6}$ (s)	$3 \text{ H } \underline{\text{c}}$ et
$1,88 \cdot 10^{-6}$ (s)	$3 \text{ H } \underline{\text{a}}$
$4,88 \cdot 10^{-6}$ (s)	$1 \text{ H } \underline{\text{b}}$
$7,02 \cdot 10^{-6}$ (s.e)	$1 \text{ H } \underline{\text{d}}$
$9,58 \cdot 10^{-6}$ (s.e)	$1 \text{ H } \underline{\text{e}}$

X=O

dans CCl_4

$2,07 \cdot 10^{-6}$ (s)	$3 \text{ H } \underline{\text{c}}$ et
$2,46 \cdot 10^{-6}$ (s)	$3 \text{ H } \underline{\text{a}}$
$6,05 \cdot 10^{-6}$ (d)	$1 \text{ H } \underline{\text{b}}$

X=S

dans CCl_4

δ déplacement chimique

$1,82 \cdot 10^{-6}$ (s)	$3 \text{ H } \underline{\text{c}}$ et
$1,85 \cdot 10^{-6}$ (s)	$3 \text{ H } \underline{\text{a}}$
$4,89 \cdot 10^{-6}$ (s)	$1 \text{ H } \underline{\text{b}}$
$7,27 \cdot 10^{-6}$ (s.e)	$1 \text{ H } \underline{\text{d}}$
$9,54 \cdot 10^{-6}$ (s.e)	$1 \text{ H } \underline{\text{e}}$

X=O

dans CD_3SOCD_3

$2,07 \cdot 10^{-6}$	$3 \text{ H } \underline{\text{c}}$ et
$2,44 \cdot 10^{-6}$	$3 \text{ H } \underline{\text{a}}$
$6,11 \cdot 10^{-6}$ (d)	$1 \text{ H } \underline{\text{b}}$
$8,93 \cdot 10^{-6}$ (d)	$1 \text{ H } \underline{\text{d}}$
$12,82 \cdot 10^{-6}$ (s.e)	$1 \text{ H } \underline{\text{e}}$

X=S

dans CD_3SOCD_3

$J_{\text{b,d}} = 1,3 \text{ Hz}$

Les déplacements chimiques sont légèrement différents de ceux donnés pour le diméthyl-3,5 isothiazole (103,104) mais très proches de ceux de l'anilino-4 pentène-3 thione-2 de départ. Le passage de l'acyle au thioacyle produit bien un effet paramagnétique sur le méthyle de l'ordre de grandeur signalé précédemment ($0,59.10^{-6}$).

Dans le tétrachlorure de carbone, dans les conditions de l'enregistrement, nous n'observons pas nettement de signal relatif aux hydrogènes liés à l'azote pour $X = S$. La largeur du signal de l'hydrogène aminé libre ne permet pas de déceler avec certitude son dédoublement. Néanmoins le dédoublement du signal vinylique apparaît nettement et semble attribuable à la disposition



L'irradiation de l'hydrogène aminé transforme progressivement le doublet vinylique en singulet confirmant l'interprétation ci-dessus.

Le spectre infrarouge de 4 enregistré sur film est comparé à celui du diméthyl-3,5 isothiazole 5 reproduit par COEN (104). Ces spectres ne sont pas superposables et, dans notre cas, nous observons une forte bande centrée sur 3270 cm^{-1} attribuable à la vibration des hydrogènes liés à l'azote. D'autre part, on observe entre 2900 et 3000 cm^{-1} un massif d'absorption résultant des mouvements de valence

$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ des groupements méthyles ; puis nous notons à 1620 cm^{-1} une bande due probablement à la double liaison $\text{C}=\text{C}$; enfin une bande de vibration de valence du $\text{C}=\text{S}$ vers 1290 cm^{-1} .

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur VARIAN A-60A. Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne et les constantes de couplage exprimées en Hertz. Les singulets, doublets, quartets et multiplets sont désignés par leur première lettre suivie éventuellement de e : élargi.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur VARIAN MAT/311 à double focalisation du Groupement de Mesures Physiques de l'Ouest.* Les masses ont été étalonnées au moyen d'un échantillon de P.F.K..

Le spectre I.R. du composé 4 a été enregistré au moyen d'un appareil PERKIN-ELMER 457.

- Arylamino-4 butène-3 ones-2, 2'.

Elles peuvent être obtenues soit par action de l'amine correspondante sur la méthyl β -chlorovinylcétone selon KOCHETKOV (107) soit par action du sel de l'amine sur l'énolate de sodium résultant de la condensation du formiate d'éthyle sur l'acétone (108).

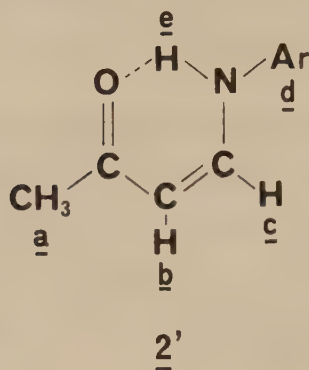
- Arylamino-4 pentène-3 ones-2, 3'.

Elles résultent de l'action de l'amine correspondante sur la pentanedione-2,4 (109).

Les spectres de RMN des arylaminoalcénones sont rassemblés dans les tableaux I et II.

* Les auteurs remercient M. GUENOT et le Professeur CARRIE pour ces enregistrements.

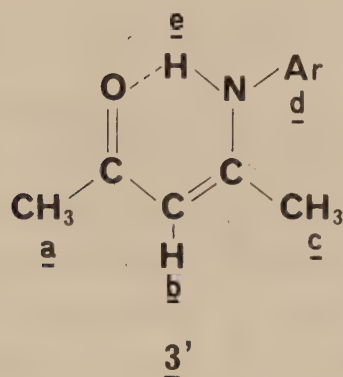
TABLEAU I - SPECTRES DE RMN DES ARYLAMINO-4 BUTENE-3 ONES-2, 2'.



(Solvant : CDBr₃)

	Ar	δ déplacement chimique
<u>2'a</u>	C_6H_5 <u>d</u>	$2,13 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $5,30 \cdot 10^{-6}$ (d) H <u>b</u> } $J_{b,c} = 7,6 \text{ Hz}$ $6,90 \cdot 10^{-6}$ } (m) { H <u>c</u> } $7,51 \cdot 10^{-6}$ } { + } $11,6 \cdot 10^{-6}$ (d.e) H <u>d</u> } $J_{c,e} = 12 \text{ à } 13 \text{ Hz}$ $11,6 \cdot 10^{-6}$ (d.e) H <u>e</u> }
<u>2'b</u>	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	$2,16 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $2,33 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>f</u> $5,30 \cdot 10^{-6}$ (d) H <u>b</u> } $J_{b,c} = 7,4 \text{ Hz}$ $6,85 \cdot 10^{-6}$ } (m) { H <u>c</u> } $7,46 \cdot 10^{-6}$ } { + } $11,6 \cdot 10^{-6}$ (d.e) H <u>d</u> } $J_{c,e} = 13 \text{ Hz}$ $11,6 \cdot 10^{-6}$ (d.e) H <u>e</u> }
<u>2'c</u>	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	$2,12 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>a</u> $3,73 \cdot 10^{-6}$ (s) 3 H <u>f</u> $5,23 \cdot 10^{-6}$ (d) H <u>b</u> } $J_{b,c} = 7,6 \text{ Hz}$ $6,89 \cdot 10^{-6}$ (s) 4 H <u>d</u> } $7,13 \cdot 10^{-6}$ (q) H <u>c</u> } $J_{c,e} = 12,6 \text{ Hz}$ $11,6 \cdot 10^{-6}$ (d.e) H <u>e</u> }

TABLEAU II - SPECTRES DE RMN DES ARYLAMINO-4 PENTENE-3 ONES-2,3'.



(Solvant CDBr₃)

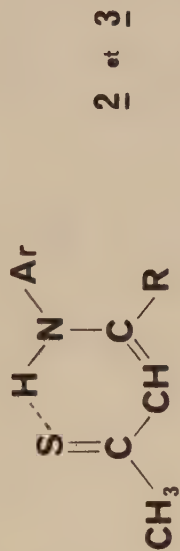
	Ar	δ déplacement chimique
<u>3'a</u>	C_6H_5 <u>d</u>	$1,98.10^{-6}$ (s) } $2,07.10^{-6}$ (s) } 3 H <u>a</u> et 3 H <u>c</u> $5,14.10^{-6}$ (s) H <u>b</u> $7,00.10^{-6}$ } $7,42.10^{-6}$ } (m) 5 H <u>d</u> $12,35.10^{-6}$ (s.e) H <u>e</u>
<u>3'b</u>	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	$1,96.10^{-6}$ (s) } $2,07.10^{-6}$ (s) } 3 H <u>a</u> et 3 H <u>c</u> $2,33.10^{-6}$ (s) 3 H <u>f</u> $5,12.10^{-6}$ (s) H <u>b</u> $7,05.10^{-6}$ (s) 4 H <u>d</u> $12,40.10^{-6}$ (s.e) H <u>e</u>
<u>3'c</u>	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	$1,93.10^{-6}$ (s) } $2,08.10^{-6}$ (s) } 3 H <u>a</u> et 3 H <u>c</u> $3,80.10^{-6}$ (s) 3 H <u>f</u> $5,13.10^{-6}$ (s) H <u>b</u> $6,83.10^{-6}$ (d) } Système AA'BB' et } $\Sigma J = 9,2 \text{ Hz}$ $7,08.10^{-6}$ (d) 4 H <u>d</u> $12,28.10^{-6}$ (s.e) H <u>e</u>

- Arylaminoalcènethiones 2 et 3.

Un mélange de 5 g d'arylaminoalcénone 2' ou 3' et 3 g de pentasulfure de phosphore, dans 100 cm³ de benzène, est agité à la température du laboratoire pendant 4 h. Après filtration, la solution benzénique est concentrée et chromatographiée sur une colonne de silicagel. L'élution par un mélange de benzène et d'éther de pétrole fournit une solution orangée qui est concentrée. Le résidu est cristallisé dans l'éther de pétrole.

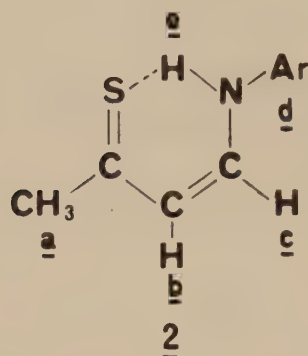
Les caractéristiques des arylaminoalcènethiones 2 et 3 sont rassemblées dans les tableaux III, IV et V.

TABLEAU III - ARYLAMINO-4 BUTENE-3 THIONES-2 et ARYLAMINO-4 PENTENE-3 THIONES-2.



	R	Ar	F ^c	Rdt%	Analyse	
2a₋	H	C ₆ H ₅	89-91	11	C ₁₀ H ₁₁ NS	Calc. % : C 67,75 H 6,25 N 7,90 S 18,09 Tr. % : 67,95 6,35 7,83 18,31
2b₋	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	103-105	17	C ₁₁ H ₁₃ NS	Calc. % : C 69,06 H 6,85 N 7,32 S 16,76 Tr. % : 69,10 6,61 7,18 16,56
2c₋	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	73-75	11	C ₁₁ H ₁₃ NOS	Calc. % : C 63,73 H 6,32 N 6,76 S 15,47 Tr. % : 63,73 6,40 6,78 15,32
3a₋	CH ₃	C ₆ H ₅	63-64	42	C ₁₁ H ₁₃ NS	Calc. % : C 69,06 H 6,85 N 7,32 S 16,76 Tr. % : 69,12 6,83 7,12 16,93
3b₋	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	55-57	45	C ₁₂ H ₁₅ NS	Calc. % : C 70,19 H 7,36 N 6,82 S 15,62 Tr. % : 69,82 7,27 7,04 15,74
3c₋	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	51-52	28	C ₁₂ H ₁₅ NOS	Calc. % : C 65,12 H 6,83 N 6,33 S 14,49 Tr. % : 64,89 6,88 6,40 14,62

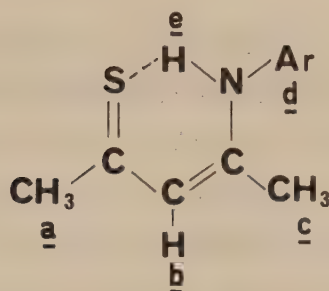
TABLEAU IV - SPECTRES DE RMN DES ARYLAMINO-4 BUTENE-3 THIONES-2, 2.



(Solvant : CDBr₃)

	Ar	δ déplacement chimique				
<u>2a</u>	C_6H_5 <u>d</u>	2,65.10 ⁻⁶	(s)	3 H <u>a</u>	J _{b,c} = 7,8 Hz	
		6,26.10 ⁻⁶	(d)	H <u>b</u>		
		7,10.10 ⁻⁶	(m)	5 H <u>d</u>		
		7,45.10 ⁻⁶				
		7,67.10 ⁻⁶	(q)	H <u>c</u>	J _{c,e} = 13,2 Hz	
		14,85.10 ⁻⁶	(d.e)	H <u>e</u>		
<u>2b</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	2,35.10 ⁻⁶	(s)	3 H <u>f</u>	J _{b,c} = 7,6 Hz	
		2,65.10 ⁻⁶	(s)	3 H <u>a</u>		
		6,25.10 ⁻⁶	(d)	H <u>b</u>		
		7,15.10 ⁻⁶	(s)	4 H <u>d</u>		
		7,66.10 ⁻⁶	(q)	H <u>c</u>	J _{c,e} = 13,2 Hz	
		14,9.10 ⁻⁶	(d.e)	H <u>e</u>		
<u>2c</u>	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	2,63.10 ⁻⁶	(s)	3 H <u>a</u>	J _{b,c} = 7,7 Hz	
		3,78.10 ⁻⁶	(s)	3 H <u>f</u>		
		6,21.10 ⁻⁶	(d)	H <u>b</u>		
		6,90.10 ⁻⁶	(d)	Système AA'BB'		
		7,15.10 ⁻⁶	(d)	4 H <u>d</u>		ΣJ = 8,7 Hz
		7,56.10 ⁻⁶	(q)	H <u>c</u>		J _{c,e} = 13 Hz
		15,17.10 ⁻⁶	(d.e)	H <u>e</u>		

TABLEAU V - SPECTRES DE RMN DES ARYLAMINO-4 PENTENE-3 THIONES-2, 3.



(Solvant : CDBr₃)

	Ar	δ déplacement chimique		
<u>3a</u>	C_6H_5 <u>d</u>	$2,14.10^{-6}$	(s)	3 H <u>c</u>
		$2,58.10^{-6}$	(s)	3 H <u>a</u>
		$6,27.10^{-6}$	(s)	H <u>b</u>
		$7,09.10^{-6}$		
		<u>a</u>	(m)	5 H <u>d</u>
		$7,60.10^{-6}$		
<u>3b</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	$2,10.10^{-6}$	(s)	3 H <u>c</u>
		$2,36.10^{-6}$	(s)	3 H <u>f</u>
		$2,57.10^{-6}$	(s)	3 H <u>a</u>
		$6,24.10^{-6}$	(s)	H <u>b</u>
		$7,14.10^{-6}$	(s.e)	4 H <u>d</u>
		$15,36.10^{-6}$	(s.e)	H <u>e</u>
<u>3c</u>	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ <u>f</u> <u>d</u>	$2,10.10^{-6}$	(s)	3 H <u>c</u>
		$2,58.10^{-6}$	(s)	3 H <u>a</u>
		$3,80.10^{-6}$	(s)	3 H <u>f</u>
		$6,17.10^{-6}$	(s)	H <u>b</u>
		$6,84.10^{-6}$	(d)	} Système AA'BB'
		<u>et</u>		
		$7,12.10^{-6}$	(d)	4 H <u>d</u>
		$14,85.10^{-6}$	(s.e)	H <u>e</u>

$\Sigma J = 9,2 \text{ Hz}$

- Amino-4 pentène-3 thione-2,4.

On ajoute un excès d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniac à 2,5 g d'anilino-4 pentène-3 thione-2 en solution dans 50 cm³ d'éthanol sous agitation à la température ordinaire. Le mélange réactionnel se trouble et devient jaune orangé. On poursuit l'agitation et suit l'évolution de la réaction par chromatographie sur couche mince.

La réaction est pratiquement totale après 1 h d'agitation. On extrait par du benzène. La solution benzénique est lavée par de l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Le résidu est chromatographié 2 fois sur une colonne de silicagel. Le produit très fixé est élué en fin de chromatographie par du benzène. On recueille environ 450 mg d'une huile jaune d' amino-4 pentène-3 thione-2. Le rendement de la réaction est de 30 %.

- Amino-4 pentène-3 one-2,4'.

Elle est préparée par action de l'ammoniac sur la pentanedione-2,4 suivant (105).

CHAPITRE V

=====

*SYNTHESE D'ARYL-1 ARYLAMINO-5 PENTADIENE-1,4
THIONES-3 .INTERPRETATION DU SPECTRE DE R.M.N. DE LA p-ANISYL-1
p-TOLUIDINO-5 PENTADIENE-1,4 THIONE-3 A L'AIDE DE DEUTERIATIONS .*

*

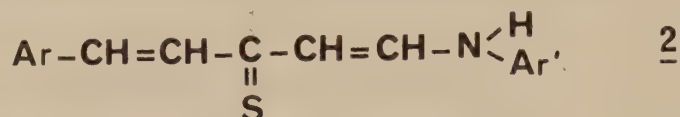
*

*

Jusqu'à présent les synthèses de vinylogues de thio-
amides du type $R-\underset{\substack{|| \\ S}}{C}-CH=CH-N<,1$, avaient été limitées aux

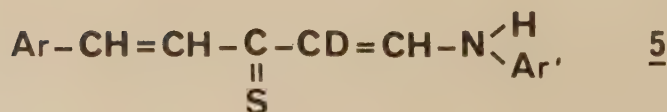
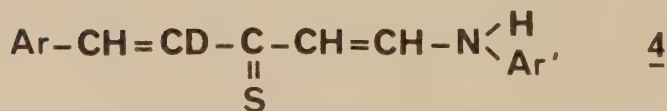
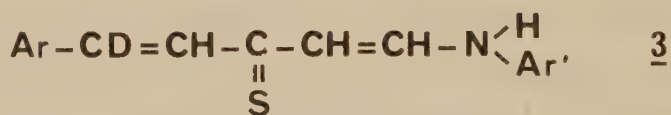
structures comportant un substituant arylé ou alkylé sur le thiocar-
bonyle. En série alkylée, les vinylogues dérivés d'alkylamines appa-
raissent d'ailleurs comme peu stables .

En ce qui nous concerne, nous avons voulu nous rendre compte de la conservation ou de la perte de stabilité pour les vinylogues 2 comportant un pont éthylénique supplémentaire entre le substituant arylé et le groupement thiocarbonyle :

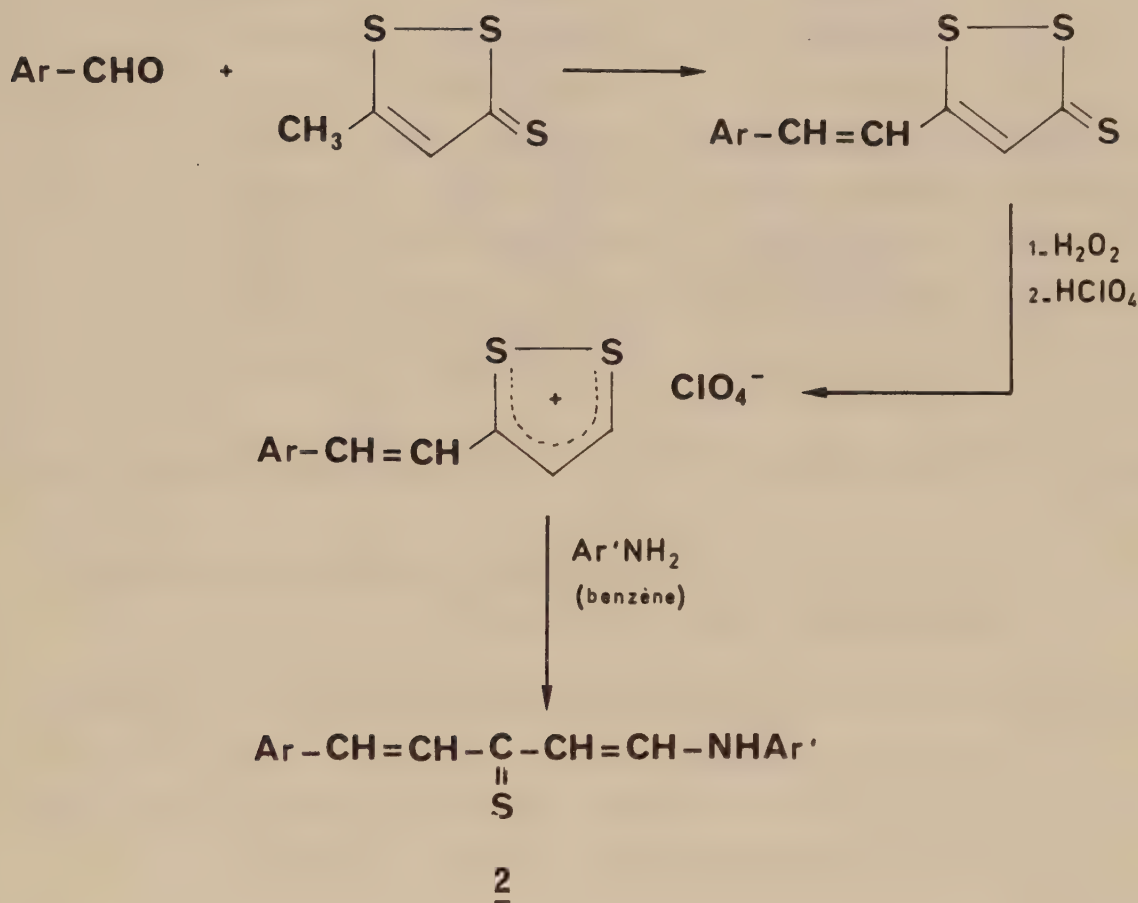


Après un certain nombre d'essais infructueux de sulfuration des vinylogues d'amides correspondants (aryl-1 arylamino-5 pentadiène-1,4 ones-3) par le pentasulfure de phosphore, les vinylogues recherchés ont été finalement obtenus par action d'arylamines primaires sur les perchlorates de styryl-3 dithiole-1,2 ylium. La fonction thio-carbonylée a été mise en évidence en effectuant la conversion d'un vinylogue de thioamide en son correspondant carbonylé par l'oxyde de benzonitrile.

Les spectres de RMN sont en bon accord avec la structure aryl-1 arylamino-5 pentadiènethione. Nous avons substitué du deutérium aux atomes d'hydrogène liés respectivement aux carbones 1, 3, 2, 4, et 4, 5, afin de lever les ambiguïtés dans l'attribution des signaux relatifs aux deux ponts éthyléniques :



I - SYNTHESE DES ARYL-1 ARYLAMINO-5 PENTADIENE-1,4 THIONES-3,2.

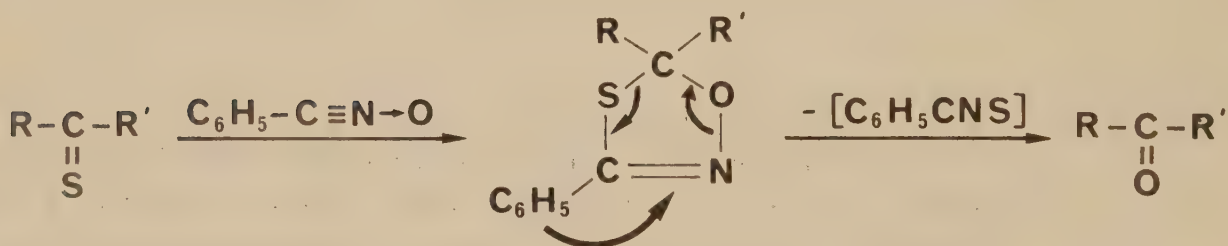


L'amine réagit sur le sel de styryl-3 dithiolylium en solution. En utilisant l'éthanol comme solvant, à froid ou à chaud, les essais n'ont pas abouti : le sel de dithiolylium semble se décomposer. La condensation a lieu dans l'acétonitrile, à la température du laboratoire ou en chauffant légèrement mais les rendements restent faibles. Finalement, en effectuant la réaction dans la quantité minimale de benzène, à froid, puis en chromatographiant immédiatement, nous avons obtenu des rendements moyens de 37 %.

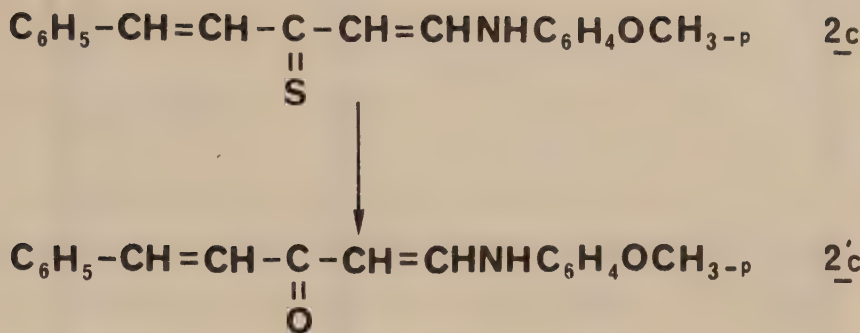
	Ar	Ar'	F °C
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	138-141
2b	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	150-152
2c	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	170-172
2d	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	164-166
2e	p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	186-187
2f	p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	177-179
2g	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	152-154
2h	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	180-182
2i	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	170-172
2j	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	155-157
2k	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	170
2l	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	180-182

II - ACTION DE L'OXYDE DE BENZONITRILE SUR LA p-ANISIDINO-5
PHENYL-1 PENTADIENE-1,4 THIONE-3, 2c.

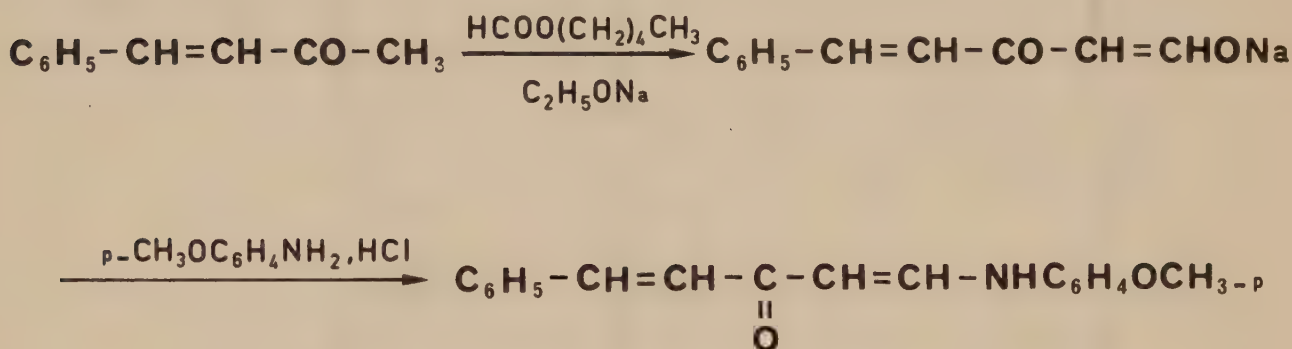
R. HUISGEN et Coll. (110) ont montré que les composés thiocarbonylés réagissent, par cycloaddition, avec l'oxyde de benzonitrile pour donner une oxathiazoline dont la thermolyse fournit l'homologue oxygéné du produit de départ :



Nous avons suivi un mode opératoire mis au point au laboratoire par M. BARD (102) : on met en présence le chlorure de benzhydroxyamoyle et la pentadiènethione en solution dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole auquel on ajoute de la triéthylamine.



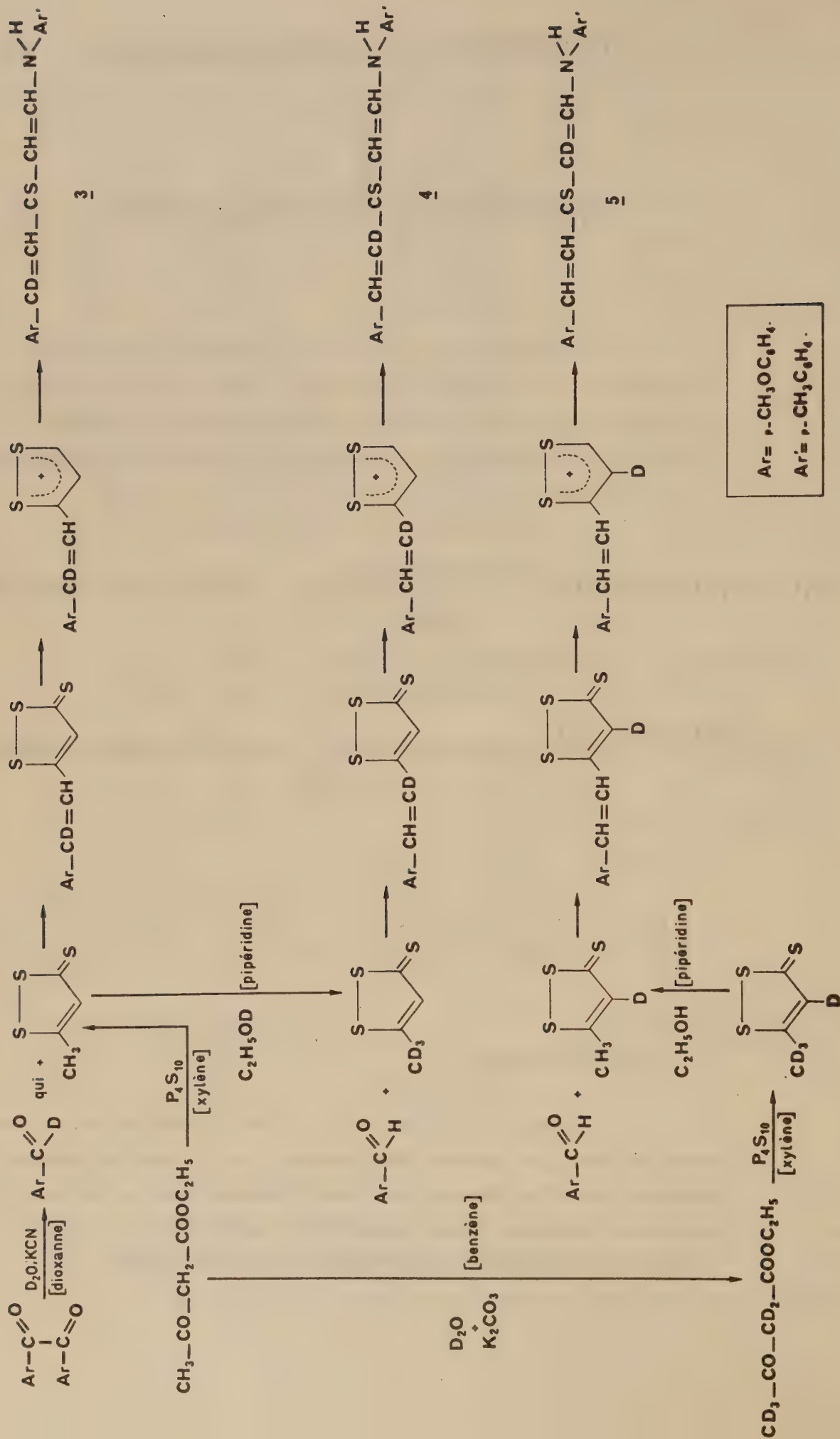
Un échantillon authentique de p-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 one-3 2'_c a été préparé par ailleurs en formylant la benzalacétone par le formiate d'amyle, puis en condensant le dérivé sodé du phényl-5 oxo-3 pentène-4 al sur le chlorhydrate de la p-anisidine :



Le spectre de RMN de cet échantillon est identique à celui du composé oxygéné dérivé de la pentadiènethione. Il y a aussi identité des spectres IR pour les échantillons des deux provenances.

III - SPECTRES DE RMN.

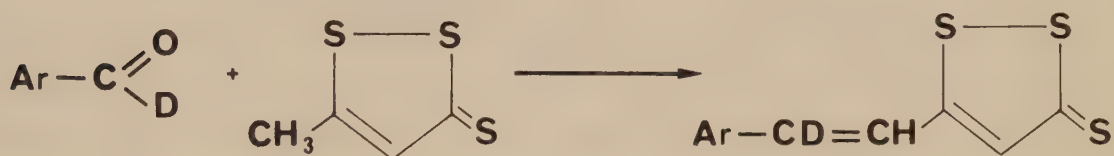
Les spectres de RMN pour la partie éthylénique se présentent sous la forme d'un système AB (protons 1 et 2) et d'un système ABX (protons 4 et 5). Afin de faciliter l'interprétation des spectres nous avons successivement deutérié les positions 1, 2 et 4 sur l'échantillon **2k** ($\text{Ar}=\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}'=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).



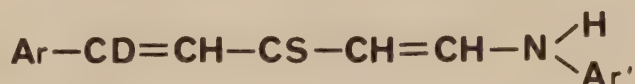
1 - Deutériations.

Les deutériations sélectives reposent sur la grande mobilité des hydrogènes des groupements CH_3 et CH_2 en α d'un >C=O ou en γ d'un enchaînement thiocétoéthylénique $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{S}$ et sur la moindre mobilité des hydrogènes directement liés aux cycles dithioliques.

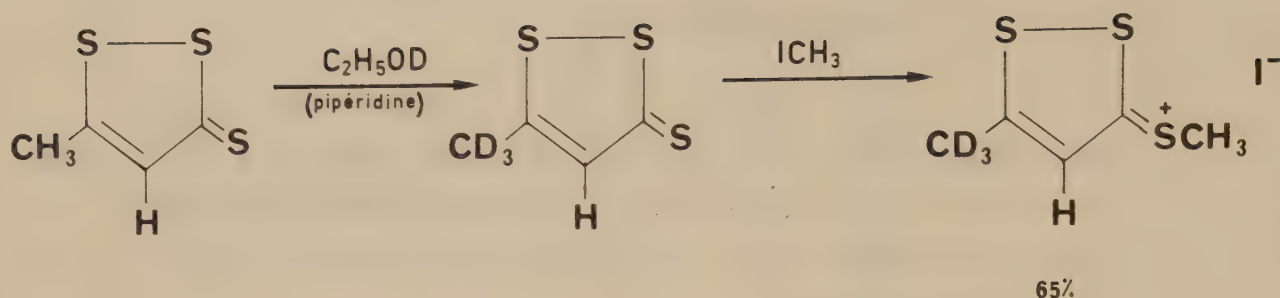
Le *p*-anisaldéhyde (D-1) préparé selon (111) est condensé sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 en présence de pipéridine (62):



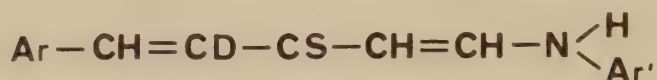
La dithiolethione ci-dessus est soumise à une oxydation par l'eau oxygénée en solution acétique, puis à l'action de l'acide perchlorique. Le perchlorate de dithiolylium résultant réagit avec la *p*-toluidine et fournit la *p*-anisyl-1 *p*-toluidino-5 pentadiène (D-1)-1,4 thione-3, 3.



La mobilité des hydrogènes du méthyle de la méthyl-5 dithiolethione est ensuite mise à profit. On chauffe ce composé dans une solution éthanolique (OD), en présence de pipéridine, à ébullition. Le pourcentage de deutérium introduit est mesuré en RMN sur une solution d'un échantillon d'iodure de méthyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, résultant de l'addition d'iodure de méthyle sur la dithiolethione. L'iodure introduit après deutérioration, le méthyle lié au soufre sert de référence pour les mesures comparatives des hauteurs d'intégration des différents signaux. On vérifie en même temps qu'il n'y a pas eu d'échange de deutérium avec le proton dithiolique. Après un échange, on mesure un taux de 65 % de deutérium sur le méthyle en 5.



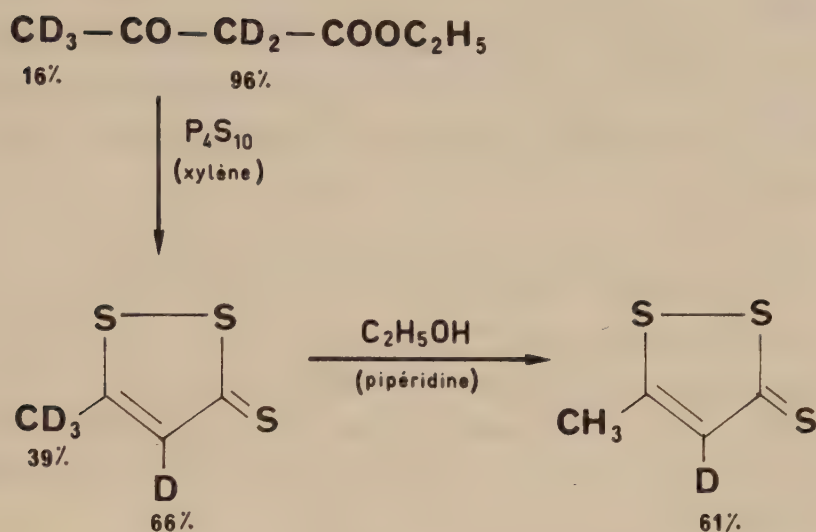
La condensation du p-anisaldéhyde sur la méthyl (D₃)-5 dithiole-1,2 thione-3 est menée au sein d'éthanol (OD). Elle fournit la styryl-dithiolethione qui est convertie ensuite en sel de dithiolylum. La réaction de ce dernier avec la p-toluidine donne la p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-2)-1,4 thione-3 attendue, 4.



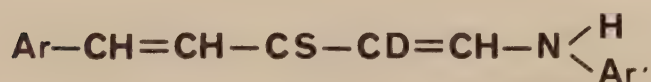
Le spectre de RMN de l'acétylacétate d'éthyle, après quatre échanges par l'eau lourde au sein de benzène bouillant, en présence de carbonate de potassium, montre un taux de deutérium de 16 % sur CH₃ et de 96 % sur CH₂. L'ester traité par P₄S₁₀ suivant MOUCHEL et THUILLIER (72) fournit la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. L'analyse du spectre de RMN d'un échantillon converti en sel de méthylthiodithiolylum par l'iodure de méthyle montre un taux de deutérioration de 39 % sur CH₃ et de 66 % sur l'hydrogène dithiolique. Les pourcentages comparés à ceux de l'ester β-cétonique de départ révèlent des échanges D ⇌ H en cours de sulfuration.

La dithiolethione précédente chauffée à ébullition dans l'éthanol, en présence de pipéridine, rétrocède les deutériums du méthyle contre des hydrogènes. On obtient finalement par ce procédé

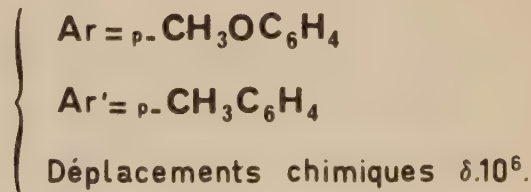
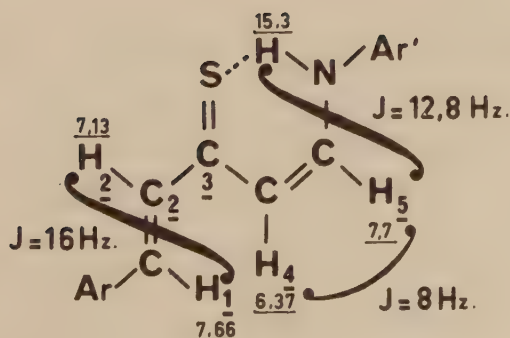
la méthyl-5 dithiole (D-4)-1,2 thione-3 désirée. Dans les conditions de l'expérience, on mesure un taux de deutériation subsistant d'environ 61 % pour l'hydrogène dithiolique :



Les opérations qui suivent sont identiques aux précédentes et conduisent à la p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-4)-1,4 thione-3, 5.



2 - Interprétation des spectres.



Nous donnons ci-avant les déplacements chimiques et les constantes de couplage.

Les hydrogènes aromatiques du groupement p-anisyle lié au thiocarbonyle se caractérisent par un système AA'BB' facile à localiser et ne masquant pratiquement pas les autres signaux. D'autre part, les hydrogènes aromatiques du groupement p-tolyle lié à l'azote se traduisent par un quasi singulet (voir partie expérimentale).

Les couplages $\text{CH}_1=\text{CH}_2$ de 16 Hz et CH_5-NH de 12,8 Hz révèlent respectivement une configuration *trans* et une conformation *S-trans* relativement à $\text{C}-\text{N}$. Cette dernière disposition permet d'ailleurs la chélation de l'hydrogène aminé par le thiocarbonyle, chélation confirmée par un fort déplacement du signal vers les champs faibles ($15,3 \cdot 10^{-6}$).

Le couplage $\text{CH}_4=\text{CH}_5$ de 8 Hz traduit bien une configuration éthylénique *cis*.

Les signaux des hydrogènes cités apparaissent sous forme de doublets à l'exception des signaux de H_5 à la fois couplé avec H_4 et l'hydrogène lié à l'azote : il en résulte un doublet de doublet. La deutériation a permis entre autres, de localiser ce doublet dédoublé en partie masqué par d'autres signaux.

Par ailleurs, la conformation autour de C_2-C_3 est vraisemblablement *S-trans* (59).

Notons toutefois que dans des structures voisines, DABROWSKI et Coll. (112) ont mis en évidence un équilibre *S-cis/S-trans* :



à -60°C . La faible solubilité de nos échantillons ne nous permet pas de descendre aux basses températures.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN A60A. Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne et les constantes de couplage sont exprimées en Hertz. Les abréviations utilisées sont : (s) singulet, (se) singulet élargi, (d) doublet, (de) doublet élargi et (qs) quasi singulet.

Les taux de deutériations ont été déterminés quand cela était possible, par la courbe intégrale des signaux sur les spectres enregistrés en gamme 500.

La pureté des produits est éprouvée par chromatographie sur plaque (Gel de silice G pour couches minces).

PERCHLORATES D'(ARYL-2' VINYL)-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM.

1 - La méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 a été préparée par sulfuration de l'acétylacétate d'éthyle à l'aide du pentasulfure de phosphore en solution xylénique (72).

A noter que nous améliorons très sensiblement le rendement (de l'ordre de 15 % en plus) si nous épuisons l'huile résiduelle après chromatographie par de l'éther de pétrole.

2 - Les (aryl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 ont été préparées selon QUINIOU (62) : chauffage au bain-marie durant deux heures de 0,01 mole de méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 dissoute dans 100cm³ d'éthanol et de 0,02 mole d'aldéhyde et quelques gouttes de pipéridine ; distillation sous pression réduite de l'éthanol et de l'excès d'aldéhyde, reprise du résidu par le benzène, chromatographie sur alumine PROLABO désactivée à 5 % puis cristallisation soit dans le benzène, soit dans l'éthanol.

La (phényl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 ainsi que la (p-anisyl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 étaient déjà connues (62).

La (p-chlorophényl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 a été obtenue avec un rendement de 52 %. Elle se présente sous forme de cristaux terre de Sienne fondant à 152-155°C.

Analyse : $C_{11}H_7ClS_3$ Calc. % : C 48,79 H 2,59 S 35,48
Tr. : 48,79 2,84 35,38

La (p-tolyl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 a été obtenue avec un rendement de 70 %. Elle se présente sous forme de paillettes terre de Sienne mordorée fondant à 143-145°C.

Analyse : $C_{12}H_{10}S_3$ Calc. % : C 57,56 H 4,02 S 38,42
Tr. : 57,78 4,06 38,22

3 - Perchlorates d'(aryl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium.

A 1 g d'(aryl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3 dissoute dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute 2 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. On agite durant 20 mn puis, après adjonction de 4 cm³ d'acide perchlorique, on poursuit l'agitation durant 10 mn. Par dilution à l'éther, le perchlorate de dithiolylum précipite. Les perchlorates (Tableau I) sont purifiés par redissolution dans l'acide acétique cristallisable puis adjonction d'éther à la solution refroidie.

ARYL-1 ARYLAMINO-5 PENTADIENE-1,4 THIONES-3,2.

A 1 g de perchlorate d'(aryl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium en suspension dans quelques cm³ de benzène, on ajoute 1 g

d'amine diluée dans quelques cm³ de benzène (ou dissoute dans le minimum de benzène dans le cas d'amines solides). Après agitation du mélange pendant 15 mn à la température du laboratoire, celui-ci est chromatographié sur alumine PROLABO désactivée par 5 % d'eau. L'élution au benzène est conduite aussi rapidement que possible. Après distillation de la majeure partie du benzène sous pression réduite, le vinylogue de thioamide **2** cristallise ; on achève sa purification par cristallisation dans le benzène, le cyclohexane ou un mélange benzène-éther de pétrole (Tableau II).

p-ANISIDINO-5 PHENYL-1 PENTADIENE-1,4 ONE-3 .

Nous avons suivi le mode opératoire mis au point au laboratoire par M. BARD (102) : à 0,60 g de p-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 thione-3 en solution dans 150 cm³ de benzène et 250 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 0,6 g de chlorure de benzhydroxy-amoyle (113) à température ambiante. Sous bonne agitation, on ajoute au mélange réactionnel environ 0,5 g de triéthylamine. Après 3 h. de repos, on filtre le mélange, concentre le filtrat, puis chromatographie ce dernier sur alumine PROLABO désactivée par 5 % d'eau. La pentadiénone est éluée au benzène et finalement cristallisée dans l'éthanol. Les cristaux jaunes de p-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 one-3 fondent à 136-137°C.

Analyse : C₁₈H₁₇NO₂ Calc. % : C 77,39 H 6,13 N 5,01 O 11,45
Tr. : 77,61 6,13 5,08 11,46

Echantillon de contrôle

Après avoir préparé 1/2 mole d'éthylate de sodium (11,5 g de Na + 1/2 mole de C₂H₅OH + éther) on ajoute 200 cm³ d'éther anhydre et on maintient le mélange à 0°C sous vive agitation ; puis adjonction goutte à goutte d'un mélange contenant 1/2 mole de benzalacétone + 1/2 mole de formiate d'amyle. L'agitation est maintenue durant 3 heures. Puis filtration, lavage à l'éther jusqu'à ce que les eaux de lavage

soient claires. Puis séchage à l'air sous trompe à eau. On obtient le sel de sodium brut. Dans un erlenmeyer on refroidit 300 cm³ d'eau, y dissout 20 g de sel de sodium, puis on ajoute, tout en agitant, 15 g de chlorhydrate de p-anisidine. On obtient un précipité volumineux. Une partie dissoute dans du benzène à chaud est chromatographiée sur alumine désactivée à 5 %. L'élution est assez difficile au benzène. Après distillation sous vide du benzène, la pentadiénone obtenue est cristallisée dans le benzène et se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 134-137°C (114,115).

Le spectre de RMN de cet échantillon est identique à celui du composé oxygéné dérivé de la pentadiènethione. Il y a aussi identité des spectres IR pour les échantillons des deux provenances.

METHODES DE DEUTERIATION.

1) Deutériation en 1.

p-anisaldéhyde (D-1) : Il est préparé selon une méthode adaptée, qui semble la plus économique, décrite pour la préparation du deutériobenzaldéhyde (111) : action d'eau lourde et de cyanure de potassium anhydre sur une solution de p-anisole dans du dioxanne-1,4 anhydre. Cette réaction fournit le p-anisaldéhyde deutérié à 95 %.

$[p\text{-anisyl-2' vinyl (D-2')}]$ -5 dithiole-1,2 thione-3 : On condense le p-anisaldéhyde deutérié sur une solution éthanolique de méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 en présence de pipéridine suivant (62) . En RMN, par comparaison avec le spectre du produit non deutérié, on constate la disparition du doublet le plus déplacé vers les champs faibles.

Perchlorate de $[p\text{-anisyl-2' vinyl (D-2')}]$ -3 dithiole-1,2 ylium : Il est préparé suivant (96) sans précaution particulière.

En RMN, la disparition d'un doublet, par comparaison,

permet l'attribution. Le signal de H_1' résultant est masqué par un signal du système AA'BB' du p-méthoxyphényle, mais décelable par intégration.

p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-1)-1,4 thione-3 : Elle est obtenue par action de la p-toluidine sur le perchlorate précédent en suspension dans du benzène selon (96). En RMN on observe la disparition du doublet centré sur $7,66.10^{-6}$.

2) Deutériation en 2.

Méthyl (D₃)-5 dithiole-1,2 thione-3 : A 2 g de méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 en solution dans 20 cm³ d'éthanol (OD) on ajoute 2 gouttes de pipéridine. Le mélange réactionnel, isolé de l'humidité de l'air, est chauffé à reflux pendant 2 h. On chasse l'éthanol sous pression réduite. Le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur une colonne de silicagel. On recueille 1,8 g de dithiolethione. Après un échange, on note un taux de deutériation égal à 65 % sur le méthyle en 5.

$\left[p\text{-anisyl-2' vinyl (D-1')} \right]\text{-5 dithiole-1,2 thione-3}$: On condense un léger excès de p-anisaldéhyde sur 1 g de méthyl (D₃)-5 dithiole-1,2 thione-3 en solution dans 20 cm³ d'éthanol (OD). Le spectre de RMN est comparé à celui du produit non deutérié et à son homologue deutérié en (D-2'). On a ainsi une confirmation sur les attributions faites et la preuve qu'il n'y a pas de migration d'atomes de deutérium lors des réactions mises en jeu.

Perchlorate de $\left[p\text{-anisyl-2' vinyl (D-1')} \right]\text{-3 dithiole-1,2 ylium}$: Le mode opératoire est identique à celui utilisé précédemment. Le spectre de RMN confirme le résultat escompté.

p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-2)-1,4 thione-3 : On l'obtient selon le même mode opératoire déjà utilisé

sans précaution particulière. Le spectre de RMN comparé à celui de son homologue deutérié en (D-1) confirme l'attribution faite.

3) Deutériation en 4.

Acétylacétate d'éthyle deutérié : A 15 g d'acétylacétate d'éthyle en solution dans 25 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 5 cm³ d'eau lourde et 50 mg environ de carbonate de potassium. Après 2 h de reflux, le mélange refroidi est décanté. La phase benzénique recueillie est à nouveau additionnée de 5 cm³ d'eau lourde et de 50 mg de carbonate de potassium. On chauffe à nouveau 2 h à reflux du benzène.

Après 4 échanges, la phase benzénique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Le résidu est distillé et fournit 12 g d'acétylacétate d'éthyle deutérié à 16 % sur le méthyle du groupement acétyle et 96 % sur le CH₂ compris entre les 2 carbonyles.

Méthyl-5 dithiole (D-4)-1,2 thione-3 : On la prépare par action d'un excès de pentasulfure de phosphore sur l'acétylacétate d'éthyle précédemment deutérié au sein de xylène bouillant selon (72). On mesure le taux de deutériation des différents sites sur un échantillon transformé en iodure de méthylthio-3 dithiolylium correspondant par action d'iodure de méthyle en excès dans du benzène à ébullition.

On peut comparer ainsi l'intensité de la courbe intégrale des signaux relatifs à l'hydrogène dithiolique et aux hydrogènes du méthyle fixé en 5, par rapport à l'intensité de la courbe intégrale relative aux hydrogènes du groupement méthylthio introduit après deutériation. On en déduit ainsi un taux de deutériation de 66 % pour l'hydrogène dithiolique et de 39 % pour le méthyle fixé en 5 de la dithiolethione-3.

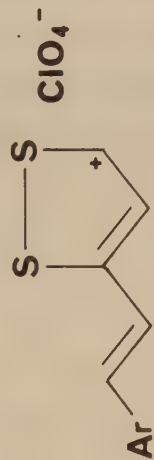
On régénère les hydrogènes du méthyle en chauffant la dithiolethione obtenue au sein d'éthanol contenant quelques gouttes de pipéridine. On purifie le produit résultant par chromatographie sur alumine. Le spectre de RMN de l'iodure de méthylthiodithiolylium correspondant confirme l'échange sur le méthyle et montre qu'il subsiste un taux de deutériation d'environ 61 % pour l'hydrogène dithiolique fixé en 4.

(p-anisyl-2' vinyl)-5 dithiole (D-4)-1,2 thione-3 : Elle est préparée par action de p-anisaldéhyde sur la dithiole-1,2 thione-3 précédente deutériée en 4, sans précaution particulière. Le spectre de RMN montre une atténuation sensible du signal relatif au proton dithiolique. Bien qu'il soit difficile de mesurer avec précision l'intensité des signaux par la courbe intégrale dans la zone des protons aromatiques, on peut estimer le taux de deutériation voisin de 60 %.

Perchlorate de (p-anisyl-2' vinyl)-3 dithiole (D-4)-1,2 ylium : La préparation est conduite sans précaution particulière par le processus déjà utilisé. Le peu de solubilité dans l'acide trifluoroacétique deutérié rend difficile la mesure de l'intensité du signal relatif à l'hydrogène résiduel en 4 du cycle dithiolique.

p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-4)-1,4 1,4 thione-3 : Elle est obtenue par action de la p-toluidine sur le sel précédent dans les conditions déjà décrites. L'atténuation du signal (doublet) relatif à l'hydrogène H₄ confirme l'attribution présentée.

TABLEAU I - PERCHLORATES D'(ARYL-2' VINYL)-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM .



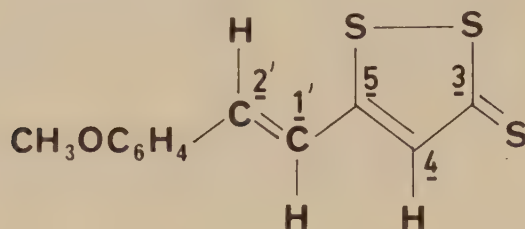
Ar	F°C	Rdt%.	Analyse
C ₆ H ₅	182-185	83	Calc. % : C 43,35 H 2,96 Cl 11,66 Tr. : 43,32 2,96 11,76 C ₁₁ H ₉ ClO ₄ S ₂
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	220-222	80	Calc. % : C 43,05 H 3,31 S 19,15 Tr. : 43,14 3,23 18,80 C ₁₂ H ₁₁ ClO ₅ S ₂
p-ClC ₆ H ₄	209-212	80	Calc. % : C 38,93 H 2,36 S 18,88 Tr. : 39,06 2,24 18,88 C ₁₁ H ₈ Cl ₂ O ₄ S ₂
p-CH ₃ C ₆ H ₄	239-242	78	Calc. % : C 45,21 H 3,48 S 20,09 Tr. 44,66 3,50 19,95 C ₁₂ H ₁₁ ClO ₄ S ₂

TABLEAU II - ARYL-1 ARYLAMINO-5 PENTADIENE-1,4 THIONES-3,2.

	Ar	Ar'	F°C	Rdt%	Analyse
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	138-141	12	C ₁₇ H ₁₅ NS Calc. % : C 76,94 H 5,70 N 5,28 S 12,08 Tr. : 77,17 5,47 5,21 11,94
2b	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	150-152	35	C ₁₈ H ₁₇ NS Calc. % : C 77,37 H 6,13 N 5,01 S 11,48 Tr. : 77,62 6,20 5,26 11,39
2c	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	170-172	40	C ₁₈ H ₁₇ NOS Calc. % : C 73,19 H 5,80 N 4,71 S 10,85 Tr. : 73,03 5,79 4,71 10,84
2d	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	164-166	35	C ₁₇ H ₁₄ ClNS Calc. % : C 67,87 H 5,02 N 4,65 S 10,65 Tr. : 67,57 4,89 4,53 10,98 67,43 4,76 11,17
2e	p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	186-187	45	C ₁₈ H ₁₆ ClNS Calc. % : C 68,88 H 5,14 N 4,46 S 10,21 Tr. : 68,92 5,18 4,01 10,17 4,24
2f	p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	177-179	43	C ₁₈ H ₁₆ ClNOS Calc. % : C 65,34 H 5,18 N 4,23 S 9,69 Tr. : 65,34 4,64 4,34 9,84 4,71 4,16
2g	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	152-154	40	C ₁₈ H ₁₇ NS Calc. % : C 77,37 H 6,13 N 5,01 S 11,47 Tr. : 77,56 5,94 5,13 11,57
2h	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	180-182	40	C ₁₉ H ₁₉ NS Calc. % : C 77,77 H 6,53 N 4,77 S 10,93 Tr. : 77,64 6,40 4,62 10,75
2i	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	170-172	45	C ₁₉ H ₁₉ NOS Calc. % : C 73,75 H 6,18 N 4,52 S 10,36 Tr. : 73,66 6,34 4,31 10,32
2j	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	155-157	37	C ₁₈ H ₁₇ NOS Calc. % : C 73,18 H 5,80 N 4,74 S 10,85 Tr. : 73,63 5,97 4,55 10,69 73,93 5,68
2k	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	170	35	C ₁₉ H ₁₉ NOS Calc. % : C 73,75 H 6,19 N 4,53 S 10,36 Tr. : 74,02 6,31 4,42 10,46 73,99 6,47 10,76
2l	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	180-182	35	C ₁₉ H ₁₉ NO ₂ S Calc. % : C 70,12 H 5,88 N 4,30 S 9,85 Tr. : 70,00 5,77 4,10 9,79

TABLEAU III

SPECTRE DE RMN DE LA *p*-(ANISYL-2' VINYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3.

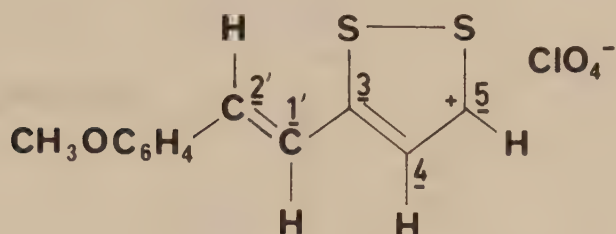


Solvant : CDCl_3

δ déplacement chimique			
$3,82 \cdot 10^{-6}$ (s)	3 H du CH_3O		
$7,12 \cdot 10^{-6}$ (s)	1 H H_4		
$\left\{ \begin{array}{l} 6,92 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \\ 7,32 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ H } \text{H}_{1'} \\ 1 \text{ H } \text{H}_{2'} \end{array} \right.$	$J = 16 \text{ Hz}$	
$\left\{ \begin{array}{l} 6,93 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \\ \text{et} \\ 7,51 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ H système} \\ \text{AA'BB'} \end{array} \right.$	$\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	

TABEAU IV

SPECTRE DE RMN DU PERCHLORATE DE (p-ANISYL-2' VINYL)-3 DITHIOLE-1,2
YLIIUM.

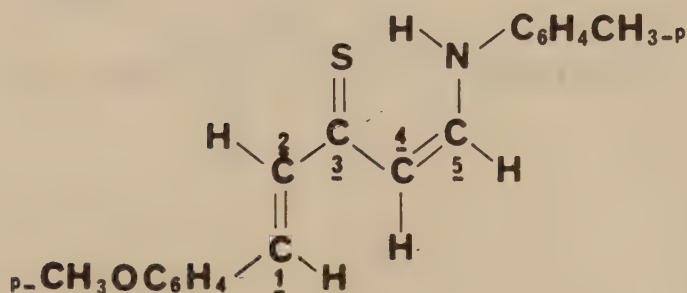


Solvant : CF_3COOD

δ déplacement chimique				
$4,02 \cdot 10^{-6}$	(s)	3 H du CH_3O		
$\left\{ \begin{array}{l} 7,15 \cdot 10^{-6} \\ \text{et} \\ 7,85 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(d)} \\ \\ \text{(d)} \end{array} \right.$	4 H du système AA'BB'	$\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} 7,15 \cdot 10^{-6} \\ \text{et} \\ 7,85 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.}} \right\}$	$\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$\left\{ \begin{array}{l} 7,74 \cdot 10^{-6} \\ 8,18 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(d)} \\ \text{(d)} \end{array} \right.$	1 H H_1' 1 H H_2'	$\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} 7,74 \cdot 10^{-6} \\ 8,18 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.}} \right\}$	$J = 15,5 \text{ Hz}$
$\left\{ \begin{array}{l} 8,52 \cdot 10^{-6} \\ 9,77 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(d)} \\ \text{(d)} \end{array} \right.$	1 H H_4 1 H H_5	$\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} 8,52 \cdot 10^{-6} \\ 9,77 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.}} \right\}$	$J = 5,2 \text{ Hz}$

TABEAU V

SPECTRE DE RMN DE LA *p*-ANISYL-1 *p*-TOLUIDINO-5 PENTADIENE-1,4
THIONE-3.



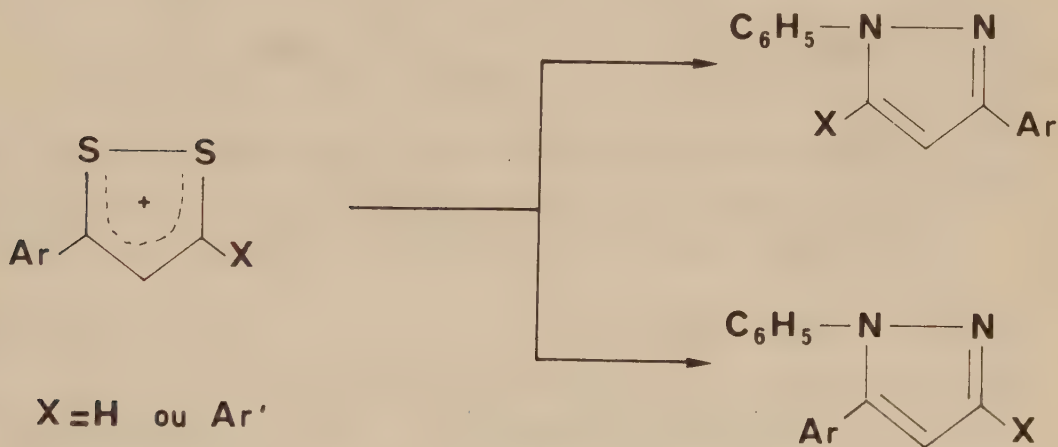
Solvant : CDCl_3

δ déplacement chimique			
$2,32 \cdot 10^{-6}$ (s)	3 H du CH_3 du tolyle		
$3,83 \cdot 10^{-6}$ (s)	3 H du CH_3O		
$\left\{ \begin{array}{l} 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \\ 7,70 \cdot 10^{-6} \text{ (2d)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ H de } H_4 \\ 1 \text{ H de } H_5 \end{array} \right.$	$J_{H_4-H_5} = 8 \text{ Hz}$	
		$J_{H_5-NH} = 12,8 \text{ Hz}$	
$\left\{ \begin{array}{l} 6,91 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \\ 7,60 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ H du système} \\ \text{AA'BB' de l'anisyle} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \Sigma J = 9 \text{ Hz}$	
$\left\{ \begin{array}{l} 7,13 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \\ 7,66 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ H de } H_2 \\ 1 \text{ H de } H_1 \end{array} \right.$	$J_{H_1-H_2} = 16 \text{ Hz}$	
$7,13 \cdot 10^{-6}$ (q.s)	4 H aromatiques du tolyle		
$15,3 \cdot 10^{-6}$ (d.e)	1 H du NH chélaté		

CONCLUSIONS

=====

La phénylhydrazine réagissant sur l'hydrogéo-
sulfate d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium fournit un mélange de deux
composés isomères : un aryl-3 phényl-1 pyrazole produit majeur
et un aryl-5 phényl-1 pyrazole produit mineur. Par action de la
phénylhydrazine sur les perchlorates de dithiole-1,2 ylium dissy-
métriquement substitués dans les positions 3 et 5 par des grou-
pements arylés, nous isolons aussi deux pyrazole isomères :



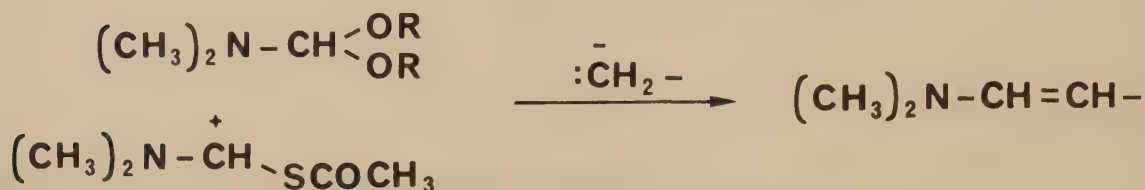
La structure des pyrazoles a été démontrée au moyen de recoupe-
ments chimiques et par RMN. De l'ensemble des spectres enregistrés,
nous avons déduit des renseignements qui permettent d'identifier
facilement la position 3 ou 5 occupée par un groupement $p\text{-XC}_6\text{H}_4$
(X = Br, Cl, CH₃O) et thiényle-2' sur un phényl-1 pyrazole mono
ou disubstitué.

*

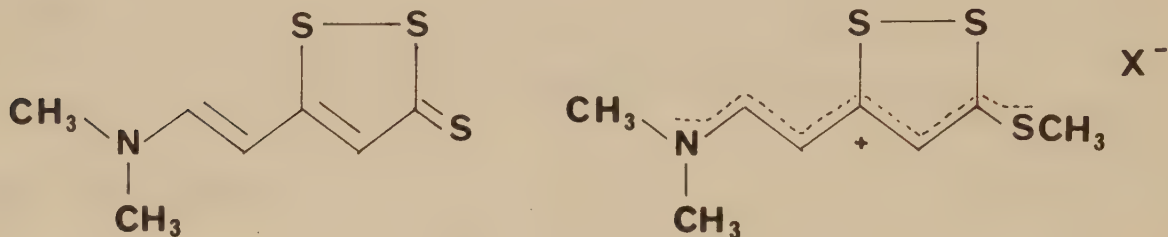
*

*

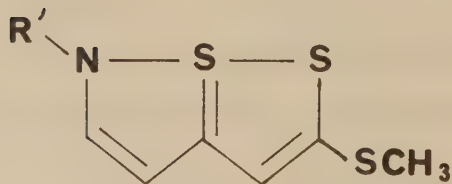
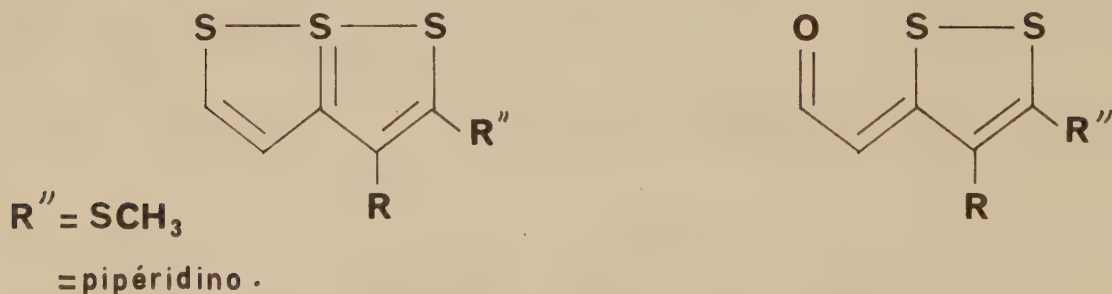
Les diméthylformamide et diméthylthioformamide réagissent difficilement sur les méthyle ou méthylène activés. En accentuant le caractère positif du carbone (de CO ou CS) par acétalisation ou acétylation, la réaction devient possible :



Ces aménagements nous ont permis de préparer des énaminothiolethiones et leurs dérivés S-méthylés.



Diverses substitutions réalisées sur ces sels suivies ou non d'une étape réactionnelle supplémentaire ont permis d'obtenir des trithiapentalènes, des dithiolylidènecétones, des dithiazapentalènes :

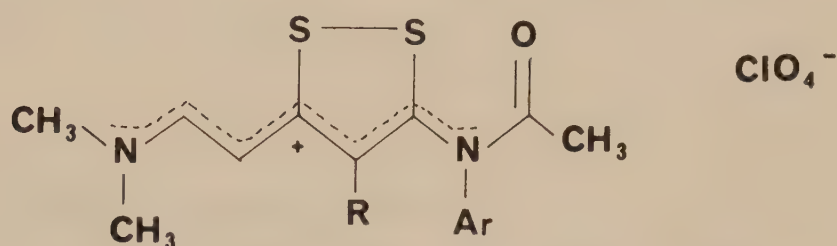


*

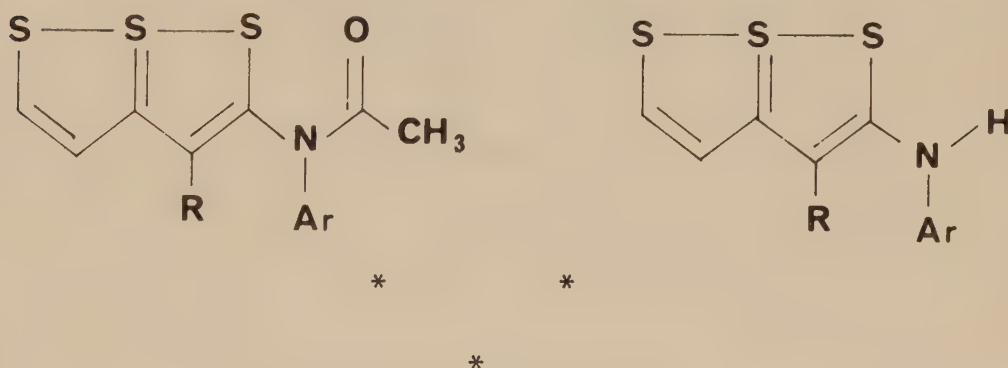
*

*

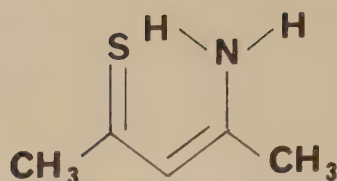
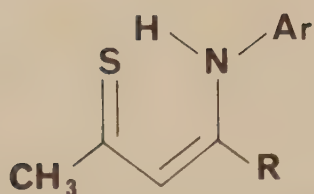
La réaction entre N,N-diméthylthioformamide plus anhydride acétique et les perchlorates de N-aryl méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3 donne des résultats comparables à ceux que nous venons de mentionner, à la différence près que nous observons ici l'acylation de l'azote aminé :



L'hydrogénosulfure de sodium convertit ces sels en amido et aminotrithiapentalènes :



Des butène-3 thiones-2 et des pentène-3 thiones-2 substituées en 4 par un groupement arylamino ont été obtenues par action du pentasulfure de phosphore sur leurs correspondants oxygénés. Leurs spectres de RMN et de masse ont été étudiés. L'ammoniac aqueux transamine l'anilino-4 pentène-3 thione-2 fournissant, à notre connaissance, le premier exemple de vinylogue de thioamide non substitué à l'azote :



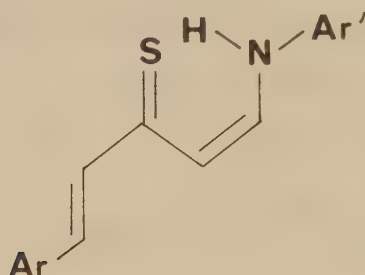
$R = H, CH_3.$

*

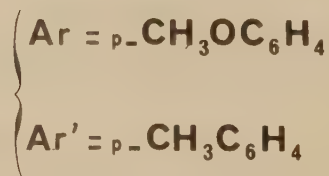
*

*

Les arylamines opposées aux perchlorates d'(aryl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium conduisent aux aryl-1 arylamino-5 pentadiène-1,4 thiones-3 :



La monodeutériation de la p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène-1,4 thione-3 successivement dans les positions 1,2 et 4 a été décrite :



Les deutériations ont permis d'interpréter complètement le spectre de RMN de ce composé et des intermédiaires de sa synthèse.

*

*

*

BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) H. PRINZBACH et E. FUTTERER, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 1966, 7, 74.
- (2) E. KLINGSBERG, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 2934.
- (3) E. FUTTERER, *Dissertation*, Fribourg en Brisgau, 1964.
- (4) R. A. OLOFSON, J. M. LANDESBURG et R. O. BERRY, *Tetrahedron*, 1966, 22, 2119.
- (5) H. BREDERECK, *Ber.*, 1963, 96, 1505.
- (6) K. V. AUWERS et H. WIMDERLING, *Ber.*, 1934, 67B, 644.
- (7) L. PANIZZI et M. SBRILLO-SIENA, *Gazz. chim. ital.*, 1943, 73, 335.
- (8) N. H. CROMWELL, N. G. BARKER, R. AWANKEL, P. J. VAN DER HORST, F. W. OLSON et J. H. ANGLIN Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1951, 73, 1044.
- (9) N. K. KOCHETKOV, E. D. KHOMUTOVA, O. B. MIKHAILOVA et A. N. NESMEYANOV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk*, 1957, p. 1181.
- (10) I. D. KENDALL et G. F. DUFFIN, *Brit.*, 1958, 797, 1444.
- (11) I. I. GRANBERG et A. N. KOST, *Zh. obshch. Khim.*, 1959, 29, 658.
- (12) P. GRÜNANGER et M. R. LANGELLA, *Gazz. chim. ital.*, 1960, 90, 229.
- (13) R. HUISGEN, H. GOTTHARDT et R. GRASHEY, *Angew. Chem.*, 1962, 74, 30.
- (14) A. N. NESMEYANOV et M. I. RYBINSKAYA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, 1960, 10, 1764.
- (15) K. V. AUWERS et H. MAUSS, *Ber.*, 1926, 59B, 611.
- (16) E. BENARY, *Ber.*, 1928, 61B, 2252.
- (17) Z. BUDESINSKY et E. ROCKOVA, *Coll. czech. chem. Comm.*, 1967, 22, 811.
- (18) K. V. AUWERS et H. MAUSS, *J. Prakt. chem.*, 1927, 117, 311.
- (19) L. PANIZZI, *Gazz. chim. ital.*, 1943, 73, 13.
- (20) S. CUSMANO, *Gazz. chim. ital.*, 1940, 70, 227.

- (21) E. BENARY, H. MEYER et K. CHARISIUS, *Ber.*, 1926, 59B, 108.
- (22) K. V. AUWERS et R. HÜGEL, *J. Prakt. chem.*, 1935, 143, 157.
- (23) I. BHATNAGAR et M. V. GEORGE, *Tetrahedron*, 1968, 24, 1293.
- (24) W. KIRMSE et L. HORNER, *Ann. Chem.*, 1958, 614, 1.
- (25) S. CUSMANO et T. TIBERIO, *Gazz. chim. ital.*, 1956, 86, 507.
- (26) N. H. CROMWELL et H. HOEKSEMA, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, 71, 708.
- (27) O. SÜS, W. SCHÄFER et M. GRUNDKÖTTER, *Ann. Chem.*, 1951, 571, 201.
- (28) G. STAGNO d'ALCONTRES, *Gazz. chim. ital.*, 1950, 80, 441.
- (29) R. D. ABELL et W. SIDDAL, *J. chem. Soc.*, 1953, p. 2804.
- (30) T. AJELLO et S. GIAMBRONE, *Bull. sci. Fac. chim. industr. Bologna*, 1953, 11, 93.
- (31) A. T. BALABAN, *Tetrahedron*, 1968, 24, 5059.
- (32) W. A. F. GLADSTONE et R. O. C. NORMAN, *J. chem. Soc.*, 1966, 17, 1536.
- (33) J. VAN STEENIS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1947, 66, 29.
- (34) V. PARRINI, *Ann. Chem.*, 1957, 47, 929.
- (35) H. G. GARG, *J. indian chem. Soc.*, 1962, 39(8), 563.
- (36) K. V. AUWERS et M. SEYFRIED, *Ann. Chem.*, 1930, 484, 1708.
- (37) L. C. RAIFORD et H. L. DAVIS, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, 50, 156.
- (38) W. A. HUTCHINS, D. C. MOTWANI, K. D. MUDBHATKAL et T. S. WHEELER, *J. chem. Soc.*, 1938, p. 1882.
- (39) W. RIED et G. DANKERT, *Chem. Ber.*, 1957, 90, 2707.
- (40) G. A. HANSON, *Bull. Soc. chim. belge*, 1958, 67, 707.
- (41) V. F. LAVRUSHIN, S. V. TSUKERMAN et E. G. BURYAKOVSKAYA, *Khim. Geterotsikl. Soedin Akad. Nauk Latv.*, (U.R.S.S.), 1965, 5, 693.
- (42) J. ELGUERO et R. JACQUIER, *J. Chim. phys.*, 1966, 63, 1242.
- (43) J. P. RIOUX, C. CLEMENT, R. JACQUIER, G. TARRAGO et J. ELGUERO, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 2144.

- (44) L. G. TENSMEYER et C. AINSWORTH, *J. org. Chem.*, 1966, 31, 1878.
- (45) G. DUGUAY et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 1918.
- (46) B. M. LINCH et Y. Y. HUNG, *Canad. J. Chem.*, 1964, 42, 1605.
- (47) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 450.
- (48) D. LEAVER, D. M. MCKINNON et W. A. ROBERSTON, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 32.
- (49) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 1699; 1969, p. 127.
- (50) A. RELIQUET, *Thèse de spécialité*, Université de NANTES, 1973.
- (51) C. S. ARGYLE, S. C. GOADBY, K. G. MASON, R. A. RED, M. A. SMITH et E. S. STERN, *J. chem. Soc.*, 1967, C, p. 2156.
- (52) J. THESING et C. H. WILLERSINN, *Chem. Ber.*, 1956, 89, 1195.
- (53) F. RELIQUET-CLESSE, *Communication personnelle*.
- (54) A. HASSNER et M. J. MICHELSON, *J. org., Chem.*, 1962, 27, 3974.
- (55) M. BARD, G. DUGUAY et H. QUINIOU, *C. R. Acad. Sci.*, série C, 1972, 274, 1641.
- (56) I. I. GRANDBERG, *J. Gem. Chem. (U.R.S.S.)* 1963, 39, 511.
- (57) G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 4485.
- (58) F. CLESSE et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 1940.
- (59) M. L. FILLEUX-BLANCHARD, M. DURAND, M. T. BERGEON, F. CLESSE, H. QUINIOU et G. J. MARTIN, *J. Molecular Structure*, 1969, p. 351; — M. L. FILLEUX-BLANCHARD, F. CLESSE, J. BIGNEBAT et G. J. MARTIN, *Tetrahedron letters*, 1969, p. 981.
- (60) F. CLESSE et H. QUINIOU, *C. R. Acad. Sci.*, série C, 1971, 272, 326.
- (61) F. CLESSE, A. RELIQUET et H. QUINIOU, *C. R. Acad. Sci.*, série C, 1971, 272, 1049.
- (62) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 517.
- (63) J. G. DINGWALL, S. MCKENZIE et D. H. REID, *J. chem. Soc.*, 1968, C, p. 2543.

- (64) L. ALAIS, R. MICHELOT et B. TCHOUBAR, *C. R. Acad. Sci.*, série C, 1971, 273, 261.
- (65) D. FESTAL et Y. MOLLIER, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1259.
- (66) D. FESTAL, O. COULYBALY, R. PINEL, C. ANDRIEUX et Y. MOLLIER, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 2943.
- (67) G. DUGUAY, D. H. REID, K. O. WADE et R. G. WEBSTER, *J. chem. Soc.*, 1971, C, p. 2829.
- (68) R. MAYER et H. HARTMANN, *Z. Chem.*, 1966, 6, 312.
- (69) A. THUILLIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 2194.
- (70) C. PORTAIL et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3187.
- (71) R. J. S. BEER, R. P. CARR, D. CARTWRIGHT et R. A. SLATER, *J. chem. Soc.*, 1968, C, p. 2490.
- (72) P. MOUCHEL et A. THUILLIER, *C. R. Acad. Sci.*, série C, 1967, 264, 1552.
- (73) C. TREBAUL et J. TESTE, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 2456.
- (74) Y. N'GUESSAN, *Thèse de spécialité*, Université de NANTES, 1971.
- (75) A. THUILLIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 2187.
- (76) G. R. PETIT et L. R. GARSON, *Canad. J. chem.*, 1965, 43, 2640.
- (77) H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN et G. STOPP, *Ann. Chem.*, 1961, 641, 1.
- (78) C. METAYER, G. DUGUAY et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 4576.
- (79) D. H. REID et J. D. SYMON, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1314.
- (80) D. H. REID, *J. chem. Soc.*, 1971, C, p. 3187.
- (81) E. KLINGSBERG, *J. org. Chem.*, 1968, 33, 2915.
- (82) E. KLINGSBERG, *Quart. Rev.*, 1970, 23, 537.
- (83) N. LOZAC'H, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 1971, 13, 161.
- (84) F. LEUNG et S. C. NYBURG, *Canad. J. Chem.*, 1972, 50, 324.
- (85) D. H. REID, *Communication personnelle*, Nantes, le 24 février 1972.
- (86) P. SYKES et H. ULLAH, *J. chem. Soc.*, 1972, Perkin I, p. 2305.

- (87) W. WALTER et K. D. BODE, *Angew. Chem.*, 1966, 78, [10], 517.
- (88) W. WALTER et R. F. BECKER, *Ann. Chem.*, 1972, 755, 145.
- (89) G. DUGUAY et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 637.
- (90) G. DUGUAY, *Thèse NANTES*, 1970.
- (91) *Organic Syntheses*, Collective Volume III, John Wiley and Sons, 1955, p. 10, 11 et 108.
- (92) H. E. FIERZ-DAVID et E. ZIEGLER, *Helv. chim. Acta*, 1928, 11, 776.
- (93) A. L. SEARLES et H. G. LINDWALL, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, 68, 988.
- (94) *Agfa Akt. Ges.*, Brevet anglais n°861.138, 1961.
Chem. Abstr., 1961, 55, 17.317 i.
- (95) M. BARD, J. C. MESLIN et H. QUINIOU, *Chem. Comm.*, 1973, p. 672 et références citées.
- (96) C. METAYER et G. DUGUAY, *C. R. Acad. Sci.*, série C, 1971, 273, 1457 et références citées.
- (97) J. LIEBSCHER et H. HARTMANN, *Z. Chem.*, 1972, p. 418.
- (98) K. KAMIENSKA-TRELA, U. DABROWSKA et J. DABROWSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. S.C.I. Chim.*, 1971, 19, 549.
- (99) J. DABROWSKI et K. KAMIENSKA-TRELA, *Org. Magn. Resonance*, 1972, 4, 421.
- (100) D. PAQUER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 3595.
- (101) H. J. JAKOBSEN, S. O. LAWESSON, J. T. B. MARSCHALL, G. SCROLL et D. H. WILLIAMS, *J. chem. Soc., B*, 1966, p. 940.
- (102) M. BARD, *Thèse de spécialité*, Université de NANTES, 1973.
- (103) A. PERICHAUD, J. C. POITE, G. MILLE et J. P. ROGGERO, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 3830.
- (104) S. COEN, *Thèse de spécialité*, Université de Provence, 1973.
- (105) A. COMBES, *Bull. Soc. chim.*, 1892, p. 783.
- (106) S. STERNHELL, *Quart. Rev.*, 1969, 23, 236.
- (107) N. KOCHETKOV, *Zh. obshch. Khim.*, 1957, 27, 1626.
- (108) L. PANIZZI et E. MONTI, *Gazz. chim. ital.*, 1947, 77, 556.
- (109) E. ROBERTS et E. E. TURNER, *J. chem. Soc.*, 1927, p. 1832.

- (110) R. HUISGEN, W. MACK et E. ANNESER, *Angew. Chem.*, 1961, 73, 656.
- (111) A. W. BURGSTAHLER, D. E. WALKER, Jr., J. P. KUEBRICH et R. L. SCHOWEN, *J. org. Chem.*, 1972, 37, 1272.
- (112) J. DABROWSKI et L. KOZERSKI, *Chem. Comm.*, 1968, p. 586.
- (113) O. PILOTY et H. STEINBOCK, *Chem. Ber.*, 1902, 35, 3112.
- (114) L. M. ROCH, *Ann. Chim.*, 1961, 6, 132.
- (115) G. ATTALAH MINA, L. RATEB et G. SOLIMAN, *J. chem. Soc.*, 1962, p. 4234.

INDEX

=====

C_5H_9NO	amino-4 pentène-3 one-2	114, 115, 116, 124.
C_5H_9NS	amino-4 pentène-3 thione-2	113, 114, 115, 116, 124.
$C_6H_5ClOS_3$	(chloro-4 méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanal	47, 54, 55, 62, 63, 67.
$C_6H_5ClS_4$	chloro-3 méthylthio-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	47, 55, 56, 63, 64, 68.
$C_6H_6OS_3$	(méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanal	47, 54, 55, 62, 63, 67.
$C_6H_6S_4$	méthylthio-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	47, 55, 56, 63, 64, 68.
$C_7H_8ClNS_3$	N-méthyl chloro-3 méthylthio-2 dithia-1,6a, S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 82, 84, 86.
	(N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 chloro-4 dithiole-1,2 thione-3	47, 53, 54, 61, 66, 69, 70, 71, 74, 80.
$C_7H_8OS_3$	(méthyl-4 méthylthio-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanal	47, 54, 55, 57, 62, 63, 67.
$C_7H_8S_4$	méthyl-3 méthylthio-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	47, 55, 56, 57, 63, 64, 68.
$C_7H_8ClNS_3$	N-méthyl chloro-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 82, 84, 86.
	(N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	47, 53, 54, 61, 66, 69, 70, 71, 74, 80.
$C_8H_{11}Cl_2NO_4S_3$	perchlorate de N-méthyl[bis(méthylthio)-2,2 chloro-1 vinyl]-5 isothiazolium	47, 75, 76, 77, 78, 86, 88, 89.
	perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 chloro-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	47, 50, 51, 52, 54, 57, 59, 60, 65, 69, 70, 71.
$C_8H_{11}NS_3$	N-méthyl méthyl-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 82, 84, 86.
	(N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	47, 53, 54, 61, 66, 69, 70, 71, 74, 80.

... / ...

$C_8H_{12}ClNO_4S_3$	perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium ...	47, 50, 51, 52, 54, 59, 60, 65, 69, 70, 71.
$C_9H_{14}ClNO_4S_3$	perchlorate de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	47, 50, 51, 52, 54, 59, 60, 62, 65, 69, 70, 71, 74.
$C_{10}H_{11}NO$	anilino-4 butène-3 one-2	107, 108, 109, 117, 118.
$C_{10}H_{11}NS$	anilino-4 butène-3 thione-2	107, 108, 109, 120, 121, 122.
$C_{11}H_7ClS_3$	(p-chlorophényl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	127, 136.
$C_{11}H_8ClO_4S_2$	perchlorate de (p-chlorophényl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium	126, 127, 128, 135, 136, 142.
$C_{11}H_9ClO_4S_2$	perchlorate de (phényl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium	126, 127, 128, 135, 136, 142.
$C_{11}H_{13}NO$	anilino-4 pentène-3 one-2	107, 108, 109, 117, 119.
	p-toluïdino-4 butène-3 one-2	107, 108, 109, 117, 118.
$C_{11}H_{13}NOS$	p-anisidino-4 butène-3 thione-2	107, 108, 109, 120, 121, 122, 123.
$C_{11}H_{13}NO_2$	p-anisidino-4 butène-3 one-2	107, 108, 109, 117, 118.
$C_{11}H_{13}NS$	anilino-4 pentène-3 thione-2	107, 108, 109, 110, 111, 113, 120, 121, 123.
$C_{11}H_{15}NOS_2$	p-toluïdino-4 butène-3 thione-2	107, 108, 109, 120, 121, 122.
$C_{11}H_{15}NS_3$	(méthyl-4 pipéridino-5 dithiole-1,2 ylidène-3) éthanal	47, 74, 85.
$C_{12}H_{10}ClNS_3$	méthyl-3 pipéridino-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	47, 75, 86.
$C_{12}H_{10}S^3$	N-phényl chloro-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
$C_{12}H_{11}ClO_4S_2$	(p-tolyl-2' vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	127, 136.
$C_{12}H_{11}ClO_5S_2$	perchlorate de (p-tolyl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium	126, 127, 128, 135, 136, 142.
	perchlorate de (p-anisyl-2' vinyl)-3 dithiole-1,2 ylium	126, 127, 128, 135, 136, 142, 145.

... / ...

$C_{12}H_{11}NOS_3$	N-p-anisidino-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 97, 100, 104.
$C_{12}H_{11}NS_3$	N-phényl méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
	N-p-toluidino-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 97, 100, 104.
$C_{12}H_{15}NO$	p-toluidino-4 pentène-3 one-2	107, 108, 109, 117, 119.
$C_{12}H_{15}NOS$	p-anisidino-4 pentène-3 thione-2	107, 108, 109, 120, 121.
$C_{12}H_{15}NO_2$	p-anisidino-4 pentène-3 one-2	107, 108, 109, 117, 119.
$C_{12}H_{15}NS$	p-toluidino-4 pentène-3 thione-2	107, 108, 109, 120, 121, 123.
$C_{13}H_{11}NOS_3$	(N-acétyl N-phényl)-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 96, 100, 103, 105.
$C_{13}H_{12}ClNOS_3$	N-p-anisyl chloro-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
$C_{13}H_{12}ClNS_3$	N-p-tolyl chloro-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
$C_{13}H_{13}NOS_3$	N-p-anisyl méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
$C_{13}H_{13}NS_3$	N-anilino-2 éthyl-3 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 100, 104, 105.
	N-phényl méthyl-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
	N-p-tolyl méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
$C_{13}H_{14}ClNO_5S_2$	perchlorate de (N-acétyl N-p-tolyl)-3 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 97, 98, 101.
$C_{13}H_{14}ClNO_6S_2$	perchlorate de (N-acétyl N-p-anisyl)-3 méthyl-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 97, 98, 101.
$C_{14}H_{13}NOS_3$	(N-acétyl N-phényl)-2 méthyl-3 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 96, 100, 103, 105.
	(N-acétyl N-p-tolyl)-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 96, 100, 103.
$C_{14}H_{13}NO_2S_3$	(N-acétyl N-p-anisyl)-2 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 96, 100, 103.
$C_{14}H_{15}Cl_1NO_5S_3$	perchlorate de N-p-anisyl[bis(méthylthio)-2,2 chloro-1 vinyl]-5 isothiazolium ..	47, 75, 76, 77, 78, 86, 88.
$C_{14}H_{15}NOS_3$	N-p-anisyl méthyl-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.
$C_{14}H_{15}NS_3$	N-p-tolyl méthyl-3 méthylthio-2 dithia-1,6a S ^{IV} aza-6 pentalène	47, 71, 72, 73, 81, 83.

... / ...

$C_{14}H_{16}ClNO_4S_3$	perchlorate de (N-méthyl N-phényl amino-2 vinyl)-5 méthyl-4 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	76, 77, 90, 91.
$C_{15}H_{11}BrN_2$	perchlorate de N-phényl[bis(méthylthio)-2,2 méthyl-1 vinyl]-5 isothiazolium	47, 75, 76, 77, 78, 86.
$C_{15}H_{11}ClN_2$	p-bromophényl-3 phényl-1 pyrazole	7, 19, 21, 33.
$C_{15}H_{12}N_2$	p-bromophényl-5 phényl-1 pyrazole	8, 19, 22, 33.
$C_{15}H_{15}NOS_3$	p-chlorophényl-3 phényl-1 pyrazole	7, 19, 21, 33.
$C_{15}H_{17}ClNO_5S_2$	p-chlorophényl-5 phényl-1 pyrazole	8, 19, 22, 33.
$C_{15}H_{18}ClNO_4S_3$	diphényl-1,3 pyrazole	5, 6, 7, 11, 17, 21, 33, 34.
$C_{15}H_{18}ClNO_5S_3$	diphényl-1,5 pyrazole	5, 6, 8, 12, 18, 22, 33, 34, 35.
$C_{16}H_{14}N_2$	(N-acétyl N-p-tolyl)-2 méthyl-3 trithia-1,6,6a S ^{IV} pentalène	95, 96, 100, 103, 105.
$C_{16}H_{14}NO$	perchlorate de (N-acétyl N-phényl)-3 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_2$	perchlorate de N-p-tolyl[bis(méthylthio)-2,2 méthyl-1 vinyl]-5 isothiazolium ...	47, 75, 76, 77, 78, 86, 88.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_5$	perchlorate de N-p-anisyl[bis(méthylthio)-2,2 méthyl-1 vinyl]-5 isothiazolium ..	47, 75, 76, 77, 78, 86, 88, 89.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_6$	phényl-1 p-tolyl-3 pyrazole	7, 21, 33.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_7$	p-anisyl-3 phényl-1 pyrazole	7, 19, 21, 33.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_8$	p-anisyl-5 phényl-1 pyrazole	8, 19, 22, 33.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_9$	perchlorate de (N-acétyl N-phényl)-3 méthyl-4 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_{10}$	perchlorate de (N-acétyl N-p-tolyl)-3 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.
$C_{16}H_{19}ClNO_2S_{11}$	perchlorate de (N-acétyl N-p-anisyl)-3 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.

$C_{17}H_{14}ClNS$	anilino-5 p-chlorophényl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{17}H_{15}NS$	anilino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{17}H_{21}ClN_2O_5S_2$	perchlorate de (N-acétyl N-phényl) éthyl-4 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.
	perchlorate de (N-acétyl N-p-tolyl)-3 méthyl-4 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.
$C_{17}H_{21}ClN_2O_6S_2$	perchlorate de (N-acétyl N-p-anisyl)-3 méthyl-4 (N',N'-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 iminium-3	92, 93, 94, 95, 100, 102.
$C_{18}H_{16}ClNOS$	p-anisidino-5 p-chlorophényl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{18}H_{16}ClNS$	p-chlorophényl-1 toluidino-5 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{18}H_{17}NOS$	p-anilino-5 p-anisyl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
	p-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 129, 136, 137, 143.
$C_{18}H_{17}NO_2$	p-anisidino-5 phényl-1 pentadiène-1,4 one-3	128, 129, 137.
$C_{18}H_{17}NS$	anilino-5 p-tolyl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
	phényl-1 p-toluidino-5 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{19}H_{13}ClN_2S$	p-chlorophényl-3 phényl-1 thiényl-2':5 pyrazole	10, 19, 20, 24, 37, 43.
	p-chlorophényl-5 phényl-1 thiényl-2':5 pyrazole	10, 14, 25, 38, 42.
$C_{19}H_{14}N_2S$	diphényl-1,3 thiényl-2':5 pyrazole	10, 20, 24, 37, 43.
	diphényl-1,5 thiényl-2':3 pyrazole	10, 14, 25, 38, 41.
$C_{19}H_{15}ClN_2S$	p-chlorophényl-5 phényl-1 thiényl-2':3 Δ 2-pyrazoline	15, 26.
$C_{19}H_{16}N_2S$	diphényl-1,5 thiényl-2':3 Δ 2-pyrazoline	15, 26.

$C_{19}H_{18}DNOS$	p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-1)-1,4 thione-3	126, 130, 131, 139.
	p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-2)-1,4 thione-3	126, 130, 131, 132, 139.
	p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène (D-4)-1,4 thione-3	126, 130, 132, 133, 141.
$C_{19}H_{19}NOS$	p-anisidino-5 p-tolyl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
	p-anisyl-1 p-toluidino-5 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 129, 133, 134, 136, 137, 143, 146.
$C_{19}H_{19}NO_2S$	p-anisidino-5 p-anisyl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{19}H_{19}NS$	p-toluidino-5 p-tolyl-1 pentadiène-1,4 thione-3	126, 127, 128, 136, 137, 143.
$C_{21}H_{14}Cl_2N_2$	di p-chlorophényl-3,5 phényl-1 pyrazole	9, 19, 23, 36, 43.
$C_{21}H_{15}ClN_2$	p-chlorophényl-3 diphényl-1,5 pyrazole	10, 19, 24, 37, 43.
	p-chlorophényl-5 diphényl-1,3 pyrazole	10, 14, 25, 38, 39.
$C_{21}H_{16}N_2$	triphényl-1,3,5 pyrazole	9, 23, 36, 43.
$C_{21}H_{17}ClN_2O$	p-chlorophényl-5 diphényl-1,3 Δ 2-pyrazoline	15, 26.
$C_{22}H_{18}NO$	p-anisyl-3 diphényl-1,5 pyrazole	10, 13, 14, 19, 24, 37, 39, 43.
	p-anisyl-5 diphényl-1,3 pyrazole	10, 14, 25, 38, 40.
$C_{22}H_{20}N_2O$	p-anisyl-3 diphényl-1,5 Δ 2-pyrazoline	13, 15, 26.
$C_{23}H_{20}N_2O_2$	di p-anisyl-3,5 phényl-1 pyrazole	8, 9, 19, 23, 36, 43.

=====

